

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUE

PAR
LAMIAE OULANTI

SYNTHÈSE D'UN SUPPORT SOLIDE ADSORBANT LES CONTAMINANTS
DE L'EAU BLANCHE

NOVEMBRE 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIES DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES
(Ph.D.)

Programme offert par l'Université du Québec à Trois-Rivières

SYNTHÈSE D'UN SUPPORT SOLIDE ADSORBANT LES CONTAMINANTS DE L'EAU BLANCHE

PAR

LAMIAE OULANTI

Bruno CHABOT

Directeur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières

Daniel MONTPLAISIR

Président du jury

Université du Québec à Trois-Rivières

Claude DANEULT

Codirecteur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières

François BROUILLETTE

Évaluateur

Université du Québec à Trois-Rivières

Freddy KLEITZ

Évaluateur externe

Université Laval

Thèse soutenue le 25 mai 2012

Avant-propos

L'industrie des pâtes et papiers est encore considéré un secteur industriel majeur pour l'économie canadienne. Bien que cette industrie ait perdu beaucoup d'emploi depuis les dernières années, il demeure qu'elle constitue malgré tout un secteur industriel de première importance. Malgré des efforts considérables consentis depuis plusieurs années pour réduire son impact sur l'environnement, l'industrie papetière demeure une grande consommatrice d'eau fraîche et génère des volumes d'effluents importants. En 2009, l'ensemble des usines papetières du Québec a consommé une moyenne d'eau fraîche de $49,7 \text{ m}^3$ par tonne de papier produit. Afin de réduire leur consommation d'eau et leur rejet, les industries papetières ont mis en place des mesures de fermeture progressive de leur circuit d'eau de procédé. Cette fermeture permet de réduire la charge polluante et la consommation d'énergie ainsi qu'une récupération de fibre. Toutefois, cette fermeture entraîne une accumulation progressive des matières dissoutes et colloïdales (MDC) qui affecte significativement la productivité de la machine à papier ainsi que la qualité du papier produit. Les usines papetières tendent à la réduction ou l'élimination de ces substances nuisibles. Dans le cadre de notre étude, nous proposons une technologie de traitement des eaux blanches qui permettra l'élimination des matières dissoutes et colloïdales (MDC), par leur adsorption sur des supports solides modifiés dans un réacteur à lit fluidisé. Deux grandes techniques ont été étudiées pour la modification de ces supports solides afin de déterminer laquelle sera applicable pour réaliser notre objectif. La première est la formulation de silice colloïdale par la méthode de Stöber suivie par une silanisation par différents silanes. La deuxième est le greffage d'un polymère cationique par l'intermédiaire de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP). Deux contaminants modèles ont été choisis pour étudier l'adsorption, l'acide polygalacturonique (PGA) représentant les substances dissoutes et le Dextran les substances colloïdales.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques (CRML) à l'Université du Québec à Trois-Rivières.

J'ai eu le plaisir d'être encadrée par le Professeur Bruno Chabot mon directeur de thèse, qui a su m'épauler et me guider tout au long de mon doctorat. Je tiens aussi à remercier mon co-directeur le Professeur Claude Daneault qui m'a accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens également à remercier spécialement deux Professeurs : François Brouillette et Sylvain Robert qui m'ont conseillé et aidé sur certains aspects de mon projet et particulièrement pour l'utilisation de leurs appareillages.

Je remercie le Docteur Khalil Jradi pour m'avoir fait bénéficier de ses grandes compétences scientifiques, ses encouragements quotidiens et pour son esprit de synthèse.

Je tiens à remercier Mme Isabelle Boulan qui a toujours su réaliser les pièces de mes montages expérimentaux en un minimum de temps. Je remercie également la Docteure Agnès Lejeune pour ses compétences en microscopie électronique à balayage (MEB) qui m'a aidée lorsque j'en ai eu besoin ainsi que pour sa constante bonne humeur.

Je remercie également l'ensemble de mes collègues du Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosique (CRML), qui sont devenus des amis chers et ont contribué à rendre ces quatre ans agréables.

Mes remerciements vont à la Chaire de Recherche du Canada sur la fabrication de papiers à valeur ajoutée et au Conseil National de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) pour leur financement.

Un grand merci à ma famille : mon père, ma mère et ma petite sœur Mariam. Je remercie vivement ma grande sœur Hanae à qui je dois tellement et qui m'a toujours encouragée et soutenue dans tous les instants.

Merci enfin, et surtout, à mon frère Otman pour avoir su me supporter dans les moments les plus difficiles. Je te dois une partie de ce que je suis devenue aujourd'hui. Tu as su me donner une plus grande confiance en moi. Merci pour tout.

Que les oubliés me pardonnent !

Novembre 2012

Résumé

L'industrie des pâtes et papiers est reconnue comme l'une des plus grandes consommatrices d'eau fraîche et rejette une quantité importante d'effluents. La réglementation environnementale oblige les industries papetières de réduire leur consommation d'eau fraîche ainsi que leurs rejets tout en respectant les normes en vigueur. La solution envisagée par ces industries est la fermeture poussée des circuits d'eau blanche. Cependant, cette fermeture résulte généralement en une accumulation de contaminants divers dont les matières dissoutes et colloïdales (MDC) dans les eaux de procédés qui perturbent le procédé de fabrication et affecte la qualité du papier produit. Les usines papetières ont envisagé d'éliminer les matières dissoutes et colloïdales (MDC) pour réduire leur consommation d'eau fraîche et récupérer la matière première (fibre). Il y a plusieurs technologies pour l'élimination des matières dissoutes et colloïdales (MDC) tels que la coagulation-floculation, la flottation, la filtration par membrane, le traitement biologique et le traitement enzymatique. Ces technologies sont relativement inefficaces pour réduire la consommation d'eau fraîche à moins de 10 m³ par tonne. Pour pallier à ce problème, nous avons choisi de développer une nouvelle technologie qui permettra l'élimination des MDC par leur adsorption sur des supports solides modifiés dans un appareil de contact par fluidisation. Le choix du matériau constituant le support est très important pour qu'on puisse réaliser notre objectif. Des travaux réalisés au CRML ont montré qu'une contrainte majeure doit être résolue soit la modification des supports d'adsorption qui seront utilisés dans le réacteur. Bien que plusieurs techniques de modification sont possibles, nous avons proposé d'étudier certaines de ces techniques de modification sur des supports solides de type silicium (plaque de silicium). La modification des plaques de silicium a été effectuée selon deux méthodes différentes. La première est la synthèse de la silice colloïdale par la méthode de Stöber suivie par une silanisation par des silanes porteurs de groupements amines primaires (APTES, APTS, APS) et d'autres groupements porteurs d'amines quaternaires (TMAC, TDDMAC, ODDMAC). La deuxième méthode est le greffage d'un polymère cationique (MeDMA) via la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP). Les résultats d'optimisation de la silice colloïdale ont montré que la déposition de la

silice colloïdale sur la surface favorise la présence de plusieurs groupements hydroxyles (OH) qui augmentent le taux de silanisation. Les résultats de la silanisation des surfaces traitées ou non traitées par la silice colloïdale ont montré que l'efficacité de la silanisation dépend fortement de la structure moléculaire des silanes utilisés. Les résultats du greffage ont montré que la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) est la meilleure méthode pour synthétiser des supports solides capables d'adsorber les contaminants de l'eau blanche. Les résultats de la synthèse des supports solides qui ont été analysés par plusieurs techniques (la spectroscopie de photoélectrons (XPS), l'angle de contact, la spectrophotométrie UV/visible et le dosage conductimétrique) ont montré la présence de plusieurs amines primaires et quaternaires sur la surface des plaques de silicium. Par contre, l'adsorption des contaminants modèles (acide polygalacturonique (PGA), Dextran) par les supports solides modifiés n'a pas montré de résultats significatifs. L'analyse de ces résultats d'adsorption a permis d'établir deux facteurs responsables de la faible efficacité d'adsorption des contaminants modèles : soit la grande taille du PGA et du Dextran qui limite l'accès à la surface des plaques de silicium et/ou l'orientation des molécules des silanes ou de polymère cationique sur la surface des plaques de silicium.

Novembre 2012

Mots Clés

Silice colloïdale, Adsorption, Silanisation, Amine quaternaire, Amine primaire, Matières dissoutes et colloïdales, Polymérisation Radicalaire Contrôlée, ATRP, Silanes, Plaque de silicium, Acide polygalacturonique.

Table des Matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé.....	vi
Mots Clés.....	vii
Table des Matières.....	viii
Liste des Figures.....	xiii
Liste des Tableaux.....	xvii
Liste des Équations.....	xviii
Liste des abréviations.....	xx
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte.....	1
1.2 Objectifs de la thèse.....	10
Chapitre 2 - Revue de la littérature.....	12
2.1 La machine à papier.....	12
2.2 Les circuits d'eau blanche de la machine.....	12
2.2.1 Le circuit primaire.....	13
2.2.2 Le circuit secondaire.....	14
2.2.3 Le circuit tertiaire.....	15
2.3 Composition de l'eau blanche.....	15
2.3.1 Les matières dissoutes et colloïdales.....	15
2.3.2 Les charges minérales.....	20
2.3.3 Les additifs chimiques.....	20
2.3.4 Les fibres et les fines cellulosiques.....	21
2.3.5 Autres constituants.....	21

2.4	Technologies typiques de traitement des eaux	22
2.4.1	Traitement interne.....	22
2.4.1.1	Coagulation-Floculation.....	22
2.4.1.2	Flottation	28
2.4.1.3	Filtration par membranes	29
2.4.2	Le traitement externe (biologique)	31
2.4.2.1	Traitement aérobie	31
2.4.2.2	Traitement anaérobie.....	33
2.4.2.3	Traitement enzymatique.....	33
2.5	Technologies de traitement alternatives	34
2.5.1	Le réacteur à lit fixe.....	35
2.5.2	Le réacteur à lit fluidisé	36
2.5.2.1	Avantages	37
2.5.2.2	Inconvénients	37
2.5.2.3	Fluidisation.....	37
2.5.3	Le réacteur à lit fluidisé circulant (CFB).....	39
2.5.3.1	Choix du matériau constituant le lit fluidisé circulant (CFB).....	40
2.6	Analyse des méthodes de synthèse d'un support solide pour l'adsorption des contaminants	42
2.6.1	Synthèse de la silice colloïdale par voie sol-gel	43
2.6.1.1	Généralités.....	43
2.6.1.2	Le procédé sol-gel	46
2.6.1.3	Chimie de surface de la silice colloïdale.....	51
2.6.2	La silanisation.....	51
2.6.2.1	Réaction en milieu aqueux	53
2.6.2.2	Réaction avec un solvant anhydre.....	54
2.6.3	Greffage d'un polymère cationique	55
2.6.3.1	Greffage par physisorption.....	56
2.6.3.2	Technique «Graft to»	56
2.6.3.3	Technique «Graft from».....	57
2.7	L'adsorption.....	66
2.7.1	Mécanismes	66

2.7.2	Isothermes d'adsorption.....	67
2.7.2.1	Modèle d'adsorption de Langmuir.....	69
2.7.2.2	Modèle de Freundlich	69
2.7.2.3	Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)	70
2.7.2.4	Isotherme de Langmuir-Freundlich.....	71
2.7.2.5	Isotherme de Tóth	71
2.7.3	Cinétique d'adsorption.....	72
2.8	Régénération	74
2.8.1	Régénération biologique.....	74
2.8.2	Régénération par des ultrasons	75
2.8.3	Régénération chimique	75
	Chapitre 3 - Méthodologie	76
3.1	Matériels	76
3.1.1	Type du support.....	76
3.1.2	Produits chimiques.....	76
3.2	Techniques de caractérisation	77
3.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	77
3.2.2	Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	77
3.2.3	Angle de contact	79
3.2.4	Spectrophotométrie UV/visible	81
3.2.4.1	Rayonnement lumineux	81
3.2.4.2	Absorption moléculaire.....	81
3.2.4.3	Analyse quantitative : Loi de Beer-Lambert.....	82
3.2.5	Dosage conductimétrique	83
3.2.6	Teneur en carbone organique total (COT).....	84
3.2.7	Titrage potentiométrique	84
3.3	Méthodologie expérimentale	85
3.3.1	Activation du support solide.....	85
3.3.2	Synthèse de la silice colloïdale en phase organique	86
3.3.2.1	Description de la méthode de synthèse	86
3.3.3	Silanisation en milieu anhydre	87
3.3.3.1	Description de la méthode de silanisation.....	89

3.3.3.1.1	Quantification des amines primaires.....	90
3.3.3.1.2	Quantification des amines quaternaires	92
3.3.4	Greffage d'un polymère cationique	93
3.3.4.1	Méthodologie expérimentale.....	93
3.3.4.1.1	Mode opératoire	93
3.3.5	Adsorption du contaminant modèle PGA.....	97
3.3.5.1	Préparation des solutions de PGA.....	98
3.3.5.2	Description de la méthodologie expérimentale.....	98
3.3.5.3	Préparation des solutions du dextran.....	99
3.3.5.4	Description de la méthodologie expérimental.....	99
Chapitre 4 - Résultats		100
4.1	Activation des plaques de silicium	100
4.2	Fonctionnalisation des surfaces par APTES/ APHS/ APS	103
4.2.1	Silanisation des surfaces non traitées par la silice colloïdale	103
4.2.1.1	Quantification des amines par spectrophotométrie UV/visible	109
4.2.2	Silanisation des surfaces traitées par la silice colloïdale	113
4.2.2.1	Optimisation des conditions de formation de la silice colloïdale.....	113
4.2.2.2	Silanisation des surfaces traitées par APTES/APHS/APS.....	115
4.2.2.3	Quantification des amines par spectrophotométrie UV/visible	117
4.3	Fonctionnalisation des surfaces par des organosilanes d'ammonium quaternaire	118
4.3.1	Silanisation des surfaces non traitées par la silice colloïdale	118
4.3.1.1	Quantification des amines quaternaires par dosage conductimétrique.....	123
4.3.2	Silanisation des surfaces traitées par la silice colloïdale	126
4.3.2.1	Quantification des amines quaternaires par dosage conductimétrique.....	128
4.4	Greffage d'un polymère cationique par ATRP.....	130
4.4.1	Fonctionnalisation de la surface	131
4.4.2	Polymérisation ATRP de la surface avec le MeDMA.....	133

4.4.3	Quantification des amines quaternaires par dosage conductimétrique	136
4.5	Adsorption des contaminants modèles PGA & Dextran	138
Chapitre 5 - Conclusions.....		142
Bibliographie.....		145

Liste des Figures

Figure 1.1	Schéma décrivant les différentes étapes de la modification des supports d'adsorption	11
Figure 2.1	Représentation d'une machine à papier typique	12
Figure 2.2	Schéma simplifié d'un système d'eaux blanches.....	13
Figure 2.3	Structure d'acide galacturonique.....	16
Figure 2.4	Structure chimique des acides résiniques du bois.....	19
Figure 2.5	Structure chimique des acides gras du bois.....	19
Figure 2.6	Processus de coagulation.....	23
Figure 2.7	Mécanisme de la floculation par pontage.....	23
Figure 2.8	Mécanisme de la floculation par système à double composants.....	24
Figure 2.9	Système à microparticules.....	25
Figure 2.10	Variation des énergies potentielles en fonction de la distance inter-particulaire	27
Figure 2.11	Deux modèles de stabilisation des colloïdes : par effet stérique et par la charge	28
Figure 2.12	Application générale des procédés membranaires en fonction de la taille des contaminants à retirer	30
Figure 2.13	Traitement des eaux usées utilisant les boues activées.	32
Figure 2.14	Procédé d'implantation de la technologie suggérée	35
Figure 2.15	Schéma d'un lit fixe	36
Figure 2.16	Schéma d'un réacteur à lit fluidisé circulant (CFB).....	40
Figure 2.17	Schéma explicatif d'utilisation des plaques de silicium	42
Figure 2.18	Silanisation des plaques de silicium traitées par la silice colloïdale	43
Figure 2.19	Greffage MeDMA via ATRP	43
Figure 2.20	Équation-bilan des réactions d'hydrolyse (1) et de condensation (2) d'un organosilane.	47
Figure 2.21	Réaction d'homocondensation	53
Figure 2.22	Représentation du mécanisme de greffage en présence d'eau	54
Figure 2.23	Réaction entre une molécule d'APTES et la surface dans un solvant anhydre.	55
Figure 2.24	Mécanismes de «graft to» et « graft from»	56
Figure 2.25	Principe de la polymérisation radicalaire	58

Figure 2.26	Mécanismes général de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes	59
Figure 2.28	Exemples de quelques nitroxydes utilisés en NMP	60
Figure 2.29	Schéma général du procédé RAFT	61
Figure 2.30	Principe de l'ATRP	62
Figure 2.31	Principaux ligands azotés utilisés en ATRP.....	64
Figure 2.32	Adsorption sur un matériau microporeux.	67
Figure 2.33	Classification des isothermes d'adsorption.....	68
Figure 3.1	Principe de la photoémission: a) schéma du spectromètre, b) schéma de principe de la photoémission.....	78
Figure 3.2	Schéma de répartition des énergies	79
Figure 3.3	Mesure de l'angle de contact.....	80
Figure 3.4	Structures chimiques des organosilanes primaires	88
Figure 3.5	Structures chimiques des organosilanes quaternaires	88
Figure 3.6	Quantification des groupements amines par UV/visible (1) formation d'imine, (2) l'hydrolyse.....	90
Figure 3.7	Courbe d'étalonnage du 4-nitrobenzaldéhyde en milieu acide acétique	92
Figure 3.8	Montage de greffage d'un polymère cationique	93
Figure 3.9	Schéma réactionnel de la fonctionnalisation de la surface des plaques de silicium	94
Figure 3.10	Monomères utilisés dans l'ATRP	95
Figure 3.11	Mécanisme réactionnel de l'ATRP	96
Figure 3.12	Structure chimique de l'acide polygalacturonique.....	97
Figure 3.13	Structure chimique du Dextran	99
Figure 4.1	Représentation schématique des différentes étapes de modifications des plaques de silicium pour les essais	100
Figure 4.2	Micrographie d'une surface (a) plaque non traitée par piranha (b) plaque traitée par piranha	101
Figure 4.3	a) Spectre XPS des plaques de silicium traitées par piranha, b) spectre XPS d'oxygène O _{1s} de la surface traitée par piranha.....	102
Figure 4.4	Types de silanols en surface des plaques a) isolés, b) vicinaux et c) germinaux.....	103
Figure 4.5	Variation de l'angle de contact de.....	104
Figure 4.6	a) Spectre XPS des plaques avant silanisation, b) Spectre XPS des surfaces après silanisation.....	105

Figure 4.7	Spectre N(1s) de la surface silanisée par APTES	106
Figure 4.8	Mécanismes d'adsorption de l'APTES	107
Figure 4.9	Variation de l'angle de contact du substrat en fonction du temps pour l'APHS et l'APS.....	107
Figure 4.10	Variation de l'angle de contact en fonction de la concentration a) APTES, b) APHS, c) APS	108
Figure 4.11	Valeurs d'absorbance des solutions APTES, APHS, APS	110
Figure 4.12	(a) Spectre XPS des plaques d'APS-imine, (b) spectre N _{1s} de la surface APS-imine.....	112
Figure 4.13	Images MEB des nanoparticules de silice colloïdale déposées sur la surface du substrat à des concentrations différentes de NH ₄ OH et TEOS	113
Figure 4.14	Formation des multicouches sur la surface des plaques de silicium	114
Figure 4.15	Effet de la concentration en TEOS et NH ₄ OH sur l'angle de contact du substrat.....	115
Figure 4.16	Spectre XPS (a) avant le traitement par la silice colloïdale, b) après le traitement par la silice colloïdale	116
Figure 4.17	Variation de l'angle de contact du substrat traité par TMAC en fonction du temps.....	119
Figure 4.18	a) Spectre XPS de la surface du substrat silanisée par TMAC, b) spectre d'azote N _{1s} de la surface silanisée	120
Figure 4.19	Effet des silanes TDDMAC et ODDMAC sur l'angle de contact du substrat.....	121
Figure 4.20	Effet de la concentration des silanes sur l'angle de contact du substrat	123
Figure 4.21	Courbes de titrage conductimétrique du substrat non traité + TMAC avec AgNO ₃ (10 ⁻⁶ M), a) 3,5 x 10 ⁻⁴ mol, b) 7,1 x 10 ⁻⁴ mol, c) 10,7 x 10 ⁻⁴ mol, d) 17,8 x 10 ⁻⁴ mol.....	124
Figure 4.22	Effet des silanes sur l'angle de contact du substrat traité par la silice colloïdale en fonction du temps.....	127
Figure 4.23	Courbes de titrage conductimétrique du substrat traité + TMAC, a) 3,5 x 10 ⁻⁴ mol, b) 7,1 x 10 ⁻⁴ mol, c) 10,7 x 10 ⁻⁴ mol, d) 17,8 x 10 ⁻⁴ mol.	130
Figure 4.24	Angle de contact en fonction du temps de réaction de la fonctionnalisation.....	131
Figure 4.25	a) Spectre des plaques non fonctionnalisées par le bromure, b) spectre des plaques fonctionnalisées avec le bromure.	132

Figure 4.26	Effet de la concentration de bromure sur le taux de fonctionnalisation des surfaces plaques-Br.....	133
Figure 4.27	Variation du temps de réaction de la polymérisation par ATRP en fonction de l'angle de contact	134
Figure 4.28	Spectre XPS des surfaces plaques-MeDMA.....	135
Figure 4.29	Effet de la concentration du MeDMA sur sa polymérisation en surface du substrat.....	136
Figure 4.30	Titration conductimétrique des plaques-MeDMA a) 10^{-2} mol, b) 5×10^{-2} mol, c) 7×10^{-2} mol, d) 14×10^{-2} mol.....	137
Figure 4.31	Mécanismes de l'adsorption de PGA et Dextran sur la surface.....	139
Figure 4.32	Orientation idéale du polymère ou des organosilanes quaternaires	141
Figure 4.33	Orientation non-idéale du polymère ou des organosilanes quaternaires	141

Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Volume d'eau utilisé par divers procédés de fabrication du papier.....	4
Tableau 3.1	Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	76
Tableau 3.2	Caractéristiques des solvants utilisés	77
Tableau 3.3	Conditions expérimentales de synthèse de silice colloïdale.	87
Tableau 3.4	Concentration des organosilanes utilisés dans la silanisation	89
Tableau 3.5	Étalonnage du 4-nitrobenzaldéhyde en milieu acide acétique	91
Tableau 3.6	Conditions expérimentales de fonctionnalisation	94
Tableau 3.7	Conditions expérimentales de l'ATRP.....	96
Tableau 4.1	Quantification des groupes amines pour APTES/APHS/APS	111
Tableau 4.2	Quantification des groupes amines des surfaces préalablement traitées par la silice colloïdale	117
Tableau 4.3	Pourcentages atomiques après silanisation par TMAC, TDDMAC, ODDMAC.....	122
Tableau 4.4	Résultats du dosage conductimétrique du silane TMAC	125
Tableau 4.5	Pourcentage atomique des surfaces traitées par la silice colloïdale et silanisées par TMAC, TDDMAC et ODDMAC	128
Tableau 4.6	Résultats du dosage conductimétrique et quantification de nombre d'amines des surfaces TMAC-Silice	129
Tableau 4.7	Résultats du dosage conductimétrique et quantification de nombre d'amines sur la surface des plaques de silicium greffées par MeDMA	138

Liste des Équations

$V_a = -\frac{A}{6}\left(\frac{2a^2}{R^2-4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2-4a^2}{R^2}\right)$	Équation 2.1 26
$V_r = 4\pi\epsilon a^2 \psi_0^2 \alpha e^{\frac{(-\kappa H_0)}{2a+H_0}}$	Équation 2.2 26
$\text{Si-OH} + \text{RSiX}_n \leftrightarrow \text{RSiX}_{n-1}\text{R} + \text{HX}$	Équation 2.3 51
$\text{R-SiX}_3 + \text{M-OH} \leftrightarrow \text{R-SiX}_2\text{-O-M} + \text{HX}$	Équation 2.4 53
Degré de polymérisation = $\frac{M_n}{M_0}$	Équation 2.5 58
$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Équation 2.6 69
$q_e = K_F C_e^{n_F}$	Équation 2.7 69
$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + n_F \text{ Log } C_e$	Équation 2.8 70
$\frac{q}{q_m} = \frac{K \frac{C}{C_0}}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (k-1) \left(\frac{C}{C_0}\right)\right]}$	Équation 2.9 70
$q_e = Q_0 \left(\frac{(KC_e)^n}{1 + (KC_e)} \right)$	Équation 2.10 71
$q_e = \frac{K_T C_e}{[\alpha_T + C_e]^{\alpha_T}}$	Équation 2.11 71
$dq_t = K_1 (q_e - q_t)$	Équation 2.12 73
$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t$	Équation 2.13 73
$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$	Équation 2.14 73
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t$	Équation 2.15 73
$h\nu = E_c + E_l + \phi_{\text{spectro}}$	Équation 3.1 79

$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0$	Équation 3.2 80
$E = \frac{hc}{\lambda}$	Équation 3.3 82
$DO = \varepsilon cl$	Équation 3.4 83
Demande ionique (eq/L) = $\frac{\text{Vol. titrant (mL)} \times \text{Conc. titrant (eq/L)}}{\text{Vol. échantillon (mL)}}$	Équation 3.5 85
Quantité de charge (eq/g) = $\frac{\text{Vol. titrant (L)} \times \text{Conc. titrant (eq/L)}}{\text{Masse échantillon (g)}}$	Équation 3.6 85
$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{S} (mol.m^{-2})$	Équation 3.7 98
$N = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} \cdot N_A}{S_p}$	Équation 4.1 124

Liste des abréviations

AKD	Dimère d'alkylcétène
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
APHS	p-aminophenyltriméthoxysilane
APS	3-[2-(2-aminoéthylamino) éthylamino]propyltriéthoxysilane]
ASA	Anhydride alkényle succinique
ATRA	Atome Transfer Radical Addition
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
CFB	Lit fluidisé circulant
COT	Teneur en carbone organique total
SC	Substances colloïdales
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DHA	Acide déhydroabiétique
SD	Substances dissoutes
FAD	Flottation à l'air dissous
MDC	Matière dissoutes et colloïdales
MEB	Microscopie électronique à balayage
MeDMA	Chlorure de [2- méthacryloyloxy éthyl]-triméthyl ammonium
MF	Microfiltration
NF	Nanofiltration
NMP	Polymérisation contrôlée par les nitroxydes
ODDMAC	Chlorure de diméthyltétradécyl (3-triméthoxysilylpropyl) ammonium
OI	Osmose Inverse
PGA	Acide polygalacturonique
PMeDMA	Polymère de Chlorure de [2- méthacryloyloxy éthyl]-triméthyl ammonium
RAFT	Reversible Addition Fragmentation chain Transfert
AGR	Acides gras et résiniques
ROMP	Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
TDDMAC	Chlorure de diméthyltétradécyl(3-triméthoxysilpropyl) ammonium
TEOS	Tétraéthoxysilane
TMAC	Chlorure de N-triméthyl éthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
UF	Ultrafiltration
XPS	Spectroscopie de photoélectron

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte

L'industrie des pâtes et papiers est l'un des piliers de l'économie québécoise. Elle était constituée de 43 usines en 2009 fabriquant des papiers et des cartons pour une capacité de production annuelle totalisant 7,76 millions de tonnes métriques [1]. Le Québec vient en tête des provinces canadiennes au niveau de la production des pâtes et papiers. Les quatre principales catégories de produits manufacturés au Québec sont le papier journal, les cartons, les papiers non couchés à base de pâte mécanique et les pâtes commerciales [2]. En 2009, les emplois dans ce secteur (environ 27 369 travailleurs) représentaient 6,5 % de l'ensemble des emplois de l'industrie manufacturière de la province comparativement à 104 400 travailleurs en 2005. La valeur des livraisons, qui s'élevait à environ 8,8 milliards de dollars, représentait 6,9 % de la valeur des livraisons de l'ensemble de l'industrie manufacturière du Québec [3]. La valeur des exportations, dont les États-Unis sont le principal destinataire, était de 7,145 milliards de dollars en 2008, soit 10,1 % de la valeur de toutes les exportations du Québec. C'est surtout dans le secteur du papier journal que l'industrie québécoise occupe une place prépondérante. En 2009, le Québec a produit 53,5 % du papier journal du Canada et il produisait 8 % du papier journal du monde entier en 2008 [3].

En 2009, l'ensemble des usines papetières du Québec a consommé une moyenne d'eau fraîche de 49,7 m³ par tonne de papier produit. Bien que des efforts considérables de rationalisation de la consommation d'eau fraîche et de la réduction des volumes d'effluents générés aient été accomplis depuis une trentaine d'années, cette consommation demeure encore élevée [4]. L'industrie papetière cherche donc à réduire sa consommation d'eau fraîche et sa production d'effluents en fermant progressivement les circuits de l'eau blanche. Les raisons suivantes poussent les industries papetières à la fermeture des circuits d'eau blanche [5] :

- L'augmentation des coûts de traitement des effluents;
- La compétition au niveau environnemental entre les industries;
- Diverses réglementations environnementales.

Depuis 1979, les usines québécoises sont soumises au règlement sur les fabriques de pâtes et papiers. Ce règlement impose des normes environnementales relatives à la qualité des effluents et des émissions atmosphériques, des règles relatives à la gestion des matières résiduelles de fabrique et l'obligation de surveiller la qualité des effluents et d'en faire rapport mensuellement au ministre [6]. Des normes sur les matières en suspension (MES), la demande biologique en oxygène (DBO_5) et le pH ont été prescrites pour les nouvelles fabriques construites après 1979. Puis, en 1983, toutes les fabriques ont été soumises à une norme sur les MES et, en 1988, elles ont dû satisfaire à une norme en DBO_5 , dite « de première étape ». Le nouveau règlement fixait aussi des normes d'émission de matières particulaires, de composés de soufre réduit totaux (SRT) et de dioxyde de soufre (SO_2) pour les usines de pâte chimique construites après 1979. Enfin, toutes les fabriques étaient tenues de préciser les différents modes de gestion de leurs matières résiduelles, spécialement l'enfouissement. Une version révisée de ce règlement a été adoptée le 16 septembre 1992, dont l'entrée en vigueur s'est faite progressivement, jusqu'au 31 décembre 1996, date à laquelle le premier règlement a été aboli. Les objectifs de cette restructuration étaient les suivants :

- Mettre en vigueur et resserrer certaines normes de l'ancien règlement;
- Ajouter des normes de rejet pour certains contaminants présents dans les effluents (hydrocarbures, dioxines et furanes chlorés, composés organiques halogénés adsorbables (COHA) et biphényles polychloré);
- Exiger la non-toxicité de l'effluent;
- Étendre l'obligation d'auto surveillance aux émissions atmosphériques et aux eaux usées provenant de la gestion des matières résiduelles de fabrique et de diverses autres sources.

En juillet 1998, des modifications mineures ont été apportées au règlement, dont l'allègement des normes sur les MES, la DBO₅, les composés phénoliques pour les eaux de lixiviation et sur l'abolition des normes de pH et d'hydrocarbures pétroliers C10-C50 pour les effluents finaux rejetés dans un réseau municipal d'égouts domestiques.

Une troisième version de ce règlement adoptée le 3 octobre 2007, est entrée en vigueur le 1er novembre 2007 et remplace le règlement de 1992. La principale raison de cette modification était d'harmoniser le calcul des limites de rejet avec celui de la réglementation fédérale, d'imposer de nouvelles obligations à la fermeture et à la post-fermeture des dépôts définitifs par enfouissement des matières résiduelles de fabrique et d'alléger certaines obligations d'auto-surveillance.

L'industrie papetière rejette dans les cours d'eau divers contaminants dilués dans un grand volume d'eau, estimé à 385 millions de mètres cubes pour l'année 2009 [1]. Les effluents finaux des fabriques peuvent contenir :

- Matières en suspension (MES) tels que des fibres, de fines particules de bois, des boues biologique, des cendres et des additifs (argile, carbonate de calcium, etc.);
- Matières organiques, en majorité dissoutes, qui créent une demande biologique en oxygène (DBO) et une demande chimique en oxygène (DCO), et qui proviennent du bois ou une plus faible part des additifs;
- Composés inorganiques (métaux et sels provenant du bois ou des additifs);
- Traces de biphényles polychlorés (BPC), que l'on trouve généralement dans les effluents de certaines fabriques qui utilisent des fibres recyclées (provenant des colorants et de certains produits chimiques);
- Hydrocarbure pétroliers C10-C50 provenant surtout des pertes de lubrifiants;
- Composés phénoliques et des acides gras et résiniques provenant du bois;
- Composés organochlorés tels que les dioxines et les furanes chlorés, que l'on trouve généralement dans les effluents des fabriques qui utilisent un produit chloré pour le blanchiment;

- Substances nutritives, composées d'azote et de phosphore, ajoutées au traitement biologique pour le maintien de l'activité bactérienne.

L'impact de ces contaminants sur le cours d'eau récepteur varie en importance et en étendue selon les caractéristiques du cours d'eau et le volume et la composition du rejet. La concentration de ces contaminants peut atteindre des niveaux qui sont toxiques pour la vie aquatique. En plus de la toxicité aiguë, les effluents finaux peuvent aussi présenter une toxicité chronique, c'est-à-dire des effets sublétaux sur les divers organismes présents dans les eaux réceptrices.

L'utilisation de l'eau est au cœur des activités des usines de papiers, de cartons et de pâtes commerciales. La consommation d'eau varie énormément d'une usine à l'autre, en fonction de divers facteurs, notamment le volume de production et le procédé de fabrication (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 Volume d'eau utilisé par divers procédés de fabrication du papier

Procédé de fabrication	Produits	Volume moyen d'eau consommée (m ³ par tonne de papier)
Pâte chimique Kraft	Pâte commerciale blanchie, papier de communication, carton blanchi	82
Pâte chimique au sulfite	Papier journal, papiers spécialisés	72
Pâte thermomécanique	Papier journal	51
Papier tissus	Papier hygiénique, essuie tout, mouchoirs	47
Désencrage	Pâte commerciale de papier recyclé désencrée	11
Cartons	Cartons et emballage	9

Dans la fabrication de la pâte et sa dilution, l'eau est utilisée à plusieurs fins dans l'industrie papetière : contrôle de la consistance, mise en pâte du cassé, douches, rinçage, lavage, refroidissement, dilution des additifs, etc. [7]. Le plus grand potentiel de

réduction de la consommation en eau fraîche se trouve dans les trois secteurs suivants : le blanchiment, la machine à papier et le tamisage [8]. Afin de réduire cette consommation, les stratégies suivantes peuvent être utilisées :

- Lavage des pâtes à contre-courant;
- Réutilisation des condensats d'échangeurs de chaleur et des eaux de refroidissement;
- Utilisation de douches à haute pression et écoulement intermittent;
- Réduction de la quantité de vapeur utilisée pour le chauffage par des mesures de conservation d'énergie;
- Utilisation de système de tamis en circuit fermé;
- Diminution de l'eau d'étanchéité des pompes à vide à anneau liquide.

Les usines de pâtes et papiers sont confrontées d'une façon de plus en plus marquée à la question de leur impact sur l'environnement [9]. En effet, les diverses réglementations environnementales obligent cette industrie à réduire la consommation d'eau fraîche ainsi que leurs rejets. L'une des solutions envisagées est de fermer les circuits d'eau blanche, c'est à dire de réutiliser dans le procédé des eaux qui étaient traditionnellement acheminées vers le système de traitement des effluents. Cette fermeture permet de réduire la charge polluante sur le système de traitement des effluents, une récupération de fibres, d'énergie ainsi qu'une réduction de la consommation de produits chimiques et des additifs [10]. D'une part, la réduction de la consommation d'eau des usines atténuera la pression exercée sur les différentes sources d'approvisionnements avec comme avantage d'aider à mieux répartir la ressource entre le secteur industriel et les autres utilisateurs, notamment les villes et les villages avoisinants. La réduction de consommation d'eau fraîche est très importante si l'industrie doit réduire son impact sur l'environnement et sa consommation d'énergie.

La possibilité de la fermeture totale des circuits d'eau blanche dépend de la disposition des équipements et les types de produits manufacturés. Le système fermé de circuit d'eau est totalement à l'opposé du système ouvert des années 1970, qui consiste à

mélanger les eaux blanches de différentes consistances et d'utiliser l'eau fraîche pour les douches des machines et des pompes à vides. Les principes de cette fermeture sont basés sur la ségrégation des eaux blanches en fonction du degré de contamination, la récupération des fibres par l'utilisation d'un système récupérateur-clarificateur et la substitution d'eau fraîche par des eaux usées.

En procédant à la fermeture des circuits d'eau blanche, les matières dissoutes et colloïdales (MDC) s'accumulent et perturbent le procédé de fabrication et affectent la qualité du papier [11]. Le contrôle et l'élimination des matières dissoutes et colloïdales sont donc la clé pour la réduction de la consommation de l'eau fraîche. Selon la taille des particules, les matières dissoutes et colloïdales (MDC) peuvent être classées comme des substances colloïdales (SC) ou des substances dissoutes (SD). Les substances colloïdales sont des substances dispersées plus grande que $0,22\ \mu\text{m}$ [12]. Ces substances peuvent entrer facilement dans les mailles du filtre purificateur en abaissant le taux de rétention et entravant la filtration. Elles peuvent aussi conduire à des dépôts sur la machine et entraîner la déchirure de la toile de la partie humide. Les substances dissoutes sont les hydrates de carbone et quelques polymères anioniques de taille inférieure à $0,22\ \mu\text{m}$ qui peuvent réagir avec les additifs cationiques de fabrication du papier. Ces substances peuvent limiter la purification d'eau en bloquant la réaction de floculation et réduisant ainsi la performance de la filtration et causant la détérioration du système de la fabrication du papier [13]. L'accumulation de ces substances dangereuses devient un obstacle pour le recyclage de l'eau dans les industries papetières. Les matières dissoutes et colloïdales (MDC) sont concentrées dans les procédés de mise pâte, de blanchiment et du traitement de la pâte. Le blanchiment peut conduire à l'accumulation des sels organiques dans le système de l'eau blanche. Sans addition d'un agent de blanchiment, les usines fabriquant la pâte mécanique peuvent gérer 40 à 100 kg de solides dissoutes par tonne de pâte produite. Dans la fabrication du papier journal à partir de la pâte mécanique, les substances dissoutes sont dérivées principalement du bois avec des contributions additionnelles des agents de blanchiment, drainage et de rétention. Les extractibles solubles, les hémicelluloses et la lignine sont considérés aussi

parmi les substances dissoutes incluant les acides présents dans le système pour contrôler le pH. L'accumulation des substances dissoutes cause à la fois des problèmes opérationnels et détériore la qualité du produit [14]. Les problèmes opérationnels comprennent :

- Diminution du taux de drainage conduisant à l'augmentation des vapeurs et l'aspiration de la machine à papier;
- Diminution de la tension de surface ainsi que la force humide;
- Empêche la réaction de floculation.

Les problèmes de la qualité du papier comprennent :

- Diminution de la force sèche du papier;
- Débris dans la section de la presse;
- Problèmes de raclage et des trous dans la feuille;

Des études montrent que les hydrates de carbone, les composés de la lignine et les matières dissoutes et colloïdales (MDC) ont une tendance similaire. Leur teneur varie peu de la caisse d'arrivée à la zone de formation mais s'accroît par la suite dans l'eau blanche extraite à la première et à la deuxième presse pour ensuite décroître dans l'eau blanche essorée de la feuille à la troisième presse. Ce comportement peut être expliqué en raison de deux tendances qui s'opposent : une désorption accrue des MDC des fines dans l'eau blanche et une adsorption accrue des MDC sur les fibres dans la feuille [15].

Toutefois, la fermeture des circuits d'eaux blanches dans les usines intégrées de pâtes et papiers affecte la gestion et le contrôle des inventaires d'eaux blanches et augmente l'impact des casses sur la qualité du papier et sur la productivité de l'usine. Cette fermeture entraîne aussi une accumulation significative des matières dissoutes et colloïdales (MDC), ce qui a comme effet d'augmenter la conductivité de toute la section humide de la fabrication du papier. Toutes ces substances possèdent un fort caractère ionique et sont très réactives [16]. Elles réagissent très rapidement avec les additifs chimiques utilisés lors de la fabrication du papier, ce qui réduit nettement leur efficacité.

De plus, ces substances provoquent des effets secondaires tels que la corrosion, la formation de dépôts, la formation d'écume, l'encrassement de la toile et des douches et le colmatage des feutres [17].

La présence de ces substances dans l'eau blanche affecte les propriétés de la pâte, modifie les propriétés de drainage et de rétention de la feuille humide, diminue la résistance du papier et enfin détériore la qualité des produits fabriqués [18]. Des études précédentes ont montré que la concentration des matières dissoutes et colloïdales augmente lorsque la quantité d'eau fraîche utilisée est inférieure à 10 m³ par tonne de papier [19]. Ainsi, l'accroissement de la concentration de ces substances rend le système plus vulnérable aux phénomènes de coagulation et de floculation. Par conséquent, le risque de déstabilisation de la chimie humide du procédé est plus grand. Ces substances peuvent mener aussi à d'autres problèmes opérationnels tels que la croissance des boues biologiques, le bris de la feuille sur la machine à papier et la consommation des agents cationique utilisés pour la rétention des fibres lors de la fabrication de la feuille ce qui induit à l'augmentation de la demande cationique dans le milieu [20].

Les matières dissoutes et colloïdales (MDC) ont un impact négatif sur la fabrication du papier. Elles sont généralement appelées « substances nuisibles » car elles peuvent affecter grandement l'opération de la machine à papier, comme par exemple, l'arrêt temporaire qui provoque des dépenses considérables pour l'industrie papetière. Des travaux ont démontré que la fermeture des circuits peut provoquer une augmentation de matières dissoutes de 100-200 % par rapport à l'équilibre avant la fermeture [21]. Les matières dissoutes et colloïdales contribuent à l'augmentation de la demande biologique en oxygène (DBO) et de la demande chimique en oxygène (DCO) dans les effluents. La DBO est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques biodégradable par voie biologique. Elle permet de quantifier la matière organique, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon.

La DCO est la mesure des matières organiques qui sont susceptibles d'être oxydées par le bichromate de potassium durant les deux heures de l'essai. Le principe est basé sur le

fait que les composés organiques oxydables réagissent en réduisant les ions bichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en ions chroniques Cr^{3+} . Ce sont ces ions chroniques qui sont mesurés ensuite par colorimétrie.

Au Canada, malgré la réduction de consommation d'eau fraîche en fonction du degré de fermeture des circuits d'eau blanche, la consommation d'eau fraîche annuelle était de 507 millions de mètre cube en 2007 [22]. A cause de l'accumulation des matières dissoutes et colloïdales (MDC) et leurs effets négatifs sur la qualité du papier, la consommation d'eau fraîche est toujours élevée. Les usines souhaitent réduire encore plus la consommation d'eau fraîche mais les problèmes causés par les substances nuisibles sont toujours présents. Elles cherchent à éliminer ou à réduire les matières dissoutes et colloïdale (MDC) pour éviter lors de la recirculation de l'eau blanche d'augmenter la charge dans les circuits.

Actuellement, la solution préconisée par les industries papetières est de retenir et fixer les matières dissoutes et colloïdales (MDC) dans la feuille du papier. Cette option semble à la fois rentable et protectrice d'environnement car elle réduit la charge des eaux usées ainsi que les coûts d'équipements et la consommation de la matière première. Mais cette solution amène une consommation importante de produits chimiques. De plus, le papier devient une source importante de contaminants lorsqu'il est recyclé et les réintroduit dans l'approvisionnement des machines à papiers. Alors cette solution est plus ou moins efficace dans les conditions de fermeture poussée des circuits d'eau blanche [17].

La floculation est efficace pour retenir les substances colloïdales (SC) mais inefficace pour les substances dissoutes (DS) en raison de la faible association entre les contaminants solubles et les polyélectrolytes. Cependant, les substances dissoutes contiennent jusqu'à 85 % du carbone organique total dans les matières dissoutes et colloïdales (MDC). Elles ne peuvent pas être ignorées, leur élimination est donc obligatoire [23]. Par exemple, Wågberg et al. [24] ont utilisé les polymères

hyperbranchés cationiques pour fixer et éliminer les matières dissoutes et colloïdales (MDC).

1.2 Objectifs de la thèse

Les usines papetières sont de plus en plus intéressées par la réduction ou l'élimination des matières dissoutes et colloïdales (MDC) pour réduire leur consommation d'eau fraîche et la charge polluante. La solution envisagée pour ces usines est la fermeture poussée des circuits de l'eau blanche. Cette fermeture provoque l'accumulation des matières dissoutes et colloïdales (MDC) qui affecte par la suite la gestion et le contrôle des inventaires d'eaux blanches et augmente l'impact des casses sur la qualité du papier et sur la productivité de l'usine.

Dans le cadre de notre travail, nous proposons de mettre au point une technologie novatrice de traitement des eaux blanches qui permettra d'éliminer les matières dissoutes et colloïdales (MDC). La technologie que nous désirons développer est l'adsorption des contaminants sur des supports solides afin de les utiliser dans un réacteur à lit fluidisé circulant. Le but de notre travail est de synthétiser un support solide possédant une grande surface spécifique et des sites actifs afin d'adsorber les contaminants de l'eau blanche.

La synthèse de ces supports solides est divisée en deux grandes parties. Tout d'abord, la modification de la surface du support solide (plaques de silicium) par un traitement piranha dans le but d'augmenter le nombre de groupements hydroxyles sur la surface. La première partie consiste à la synthèse de la silice colloïdale suivie par une silanisation. La structure fine de la surface des films formés est ensuite analysée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Par la suite, la silanisation est effectuée par l'utilisation d'organosilanes porteurs d'amines primaires (APTES, APHS, APS) et d'autres organosilanes porteurs d'amines quaternaires (TMAC, TDDMAC, ODDMAC). La quantification du nombre d'amines primaires sur la surface est réalisée par la spectrophotométrie UV/visible et le nombre d'amines quaternaires est déterminé par

dosage conductimétrique. Dans la deuxième partie de l'étude, le support solide que nous souhaitons développer est greffé par un polymère cationique (MeDMA) via la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) en milieu aqueux (Figure 1.1). La quantification du nombre d'amines polymérisés sur la surface est ensuite effectuée par dosage conductimétrique.

Finalement, le potentiel d'adsorption des supports solides modifiés par les deux méthodes est déterminé à l'aide des contaminants modèles comme l'acide polygalacturonique (PGA), très représentatif des substances nuisibles que l'on retrouve dans les eaux blanches ainsi que le Dextran. Finalement, une étude de régénération des supports solides épuisés est effectuée par une régénération chimique. L'efficacité de régénération représentée par des essais de désorption est alors vérifiée à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons (XPS). La Figure 1.1 présente un schéma décrivant les différentes étapes de notre étude. L'originalité de l'étude est la combinaison de la déposition de la silice colloïdale avec la silanisation du substrat, méthode novatrice pour la fonctionnalisation de la surface. L'ATRP a été utilisé pour la synthèse des copolymères, le greffage de la cellulose et des particules de silice colloïdales, méthode jamais appliqué sur les plaques de silicium.

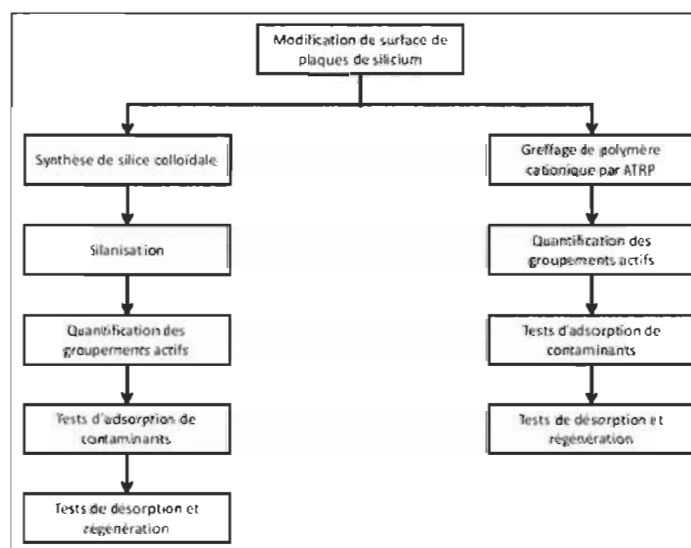


Figure 1.1 Schéma décrivant les différentes étapes de la modification des supports d'adsorption

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 La machine à papier

L'usine de production du papier est composée en général de trois grandes sections. Dans le premier secteur, le bois est traité et récupéré sous forme de copeaux. Parfois ce secteur est séparé de l'usine de papier. Dans le deuxième secteur, la pâte à papier est préparée à partir des copeaux. Enfin, le troisième secteur est celui de la machine à papier à proprement parler; c'est la partie où le papier se forme. Nous nous intéresserons donc plus particulièrement à ce dernier secteur. Un schéma simplifié d'une machine à papier est présenté à la Figure 2.1.

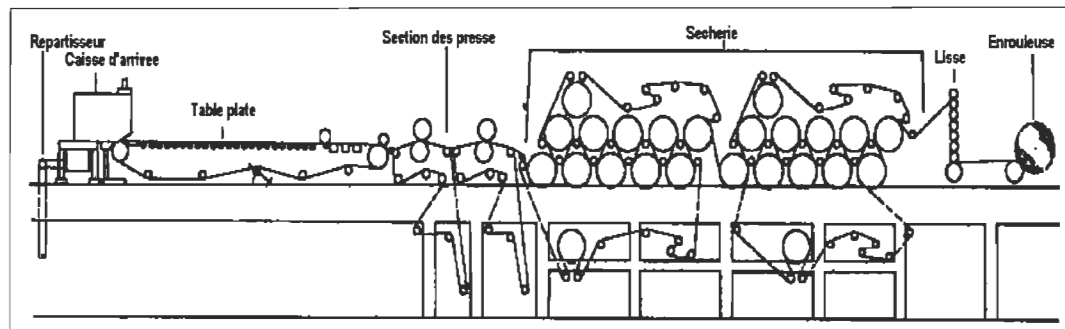


Figure 2.1 Représentation d'une machine à papier typique

La machine à papier comporte quatre sections en général. La première est la partie humide qui se compose de deux parties distinctes ayant des fonctions particulières, soit la caisse d'arrivée et la table de formation. La deuxième est la section des presses suivie d'une section de sécherie. La dernière se compose de la calandre et l'enrouleuse.

2.2 Les circuits d'eau blanche de la machine

Dans la fabrication du papier, l'eau est principalement employée comme moyen de dispersion et de transport des matières premières fibreuses et d'additifs, à travers les

différentes étapes du processus de production, de la mise en pâte à la formation de la feuille.

L'eau enlevée de la table de formation et dans la section de la presse de la machine à papier appelée « eau blanche », sert principalement à diluer la pâte qui alimente la caisse de tête. Cette eau contient des fibres, des fines, des charges minérales, des additifs chimiques, des matières dissoutes et colloïdales (MDC) [25]. On peut considérer cette eau comme un système colloïdal dont la composition varie beaucoup selon le type de papier qu'on fabrique, le type de matière première et les conditions de procédés de fabrication chimiques ou mécaniques.

Dans le cadre de la circulation d'eau blanche, on peut distinguer trois circuits principaux : les circuits primaire, secondaire et tertiaire (Figure 2.2).

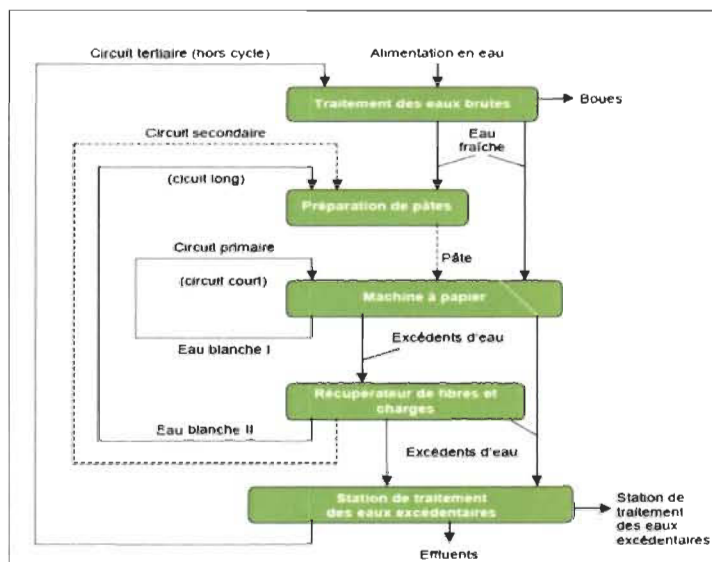


Figure 2.2 Schéma simplifié d'un système d'eaux blanches.

2.2.1 Le circuit primaire

Ce circuit est relativement court et contient les eaux blanches les plus chargées (eau blanche riche). Ce circuit renvoie l'eau de la phase d'égouttage à la phase de dilution.

L'eau d'égouttage de la première zone (toile de formation, caisse aspirantes humides) assure la dilution de la pâte en caisse de tête ainsi que l'ajustement de la concentration de la pâte. Comme ces eaux blanches sont très chargées, le recyclage de ces eaux est indispensable.

2.2.2 Le circuit secondaire

L'objectif principal du circuit secondaire est la récupération maximale de l'eau blanche et la réduction de la consommation d'eau fraîche. Le système d'eau blanche secondaire comprend :

- La récupération du surplus d'eau blanche du circuit primaire
- La clarification d'une partie de cette eau pour acquérir une eau de rinçage
- L'entreposage de l'eau blanche
- La dilution de la pâte dans le désintégrateur
- Le raffinage et le mélange des pâtes
- L'addition de produits d'appoint
- La récupération des cassés humides de fabrication
- Les divers rinçages à l'eau fraîche, clarifiée ou blanche

La pâte récupérée est retournée dans le procédé. Il devient possible de réduire la consommation d'eau fraîche en évitant les gaspillages et en se servant d'eau clarifiée pour les rinçages. Les eaux clarifiées permettent l'alimentation des régulateurs de pression et la dilution de la pâte à la trituration. L'emploi d'eau récupérée présente de nombreux avantages : économie sur le traitement de l'eau fraîche avant son utilisation et sur l'épuration des eaux usées avant leur rejet à l'égout; diminution des pertes de matières fibreuses, des charges et des matières dissoutes, comme les colorants, les pigments.

Le circuit secondaire comporte un clarificateur qui permet d'enlever les matières fines. Il y a séparation de l'eau clarifiée et des résidus solides. Ces derniers sont transportés au

cuvier des cassés humides, au cuvier de pâte raffinée ou au cuvier de mélange. Le clarificateur permet la réutilisation de l'eau par les rinceurs.

2.2.3 Le circuit tertiaire

Ce circuit est hors cycle et contient l'excès du circuit secondaire, les rejets de lavage, les fuites éventuelles ou débits non contrôlés et une station d'épuration. Toutes les eaux récupérées au cours de la fabrication du papier sont dirigées vers cette station. L'importance de ce circuit dépend de la nature de l'usine et sa localisation. Le contrôle de l'excès d'eau qui sort du circuit tertiaire est obligatoire car cet excès est proportionnel à l'entrée d'eau fraîche dans les deux circuits primaire et secondaire. Les traitements effectués dans la station d'épuration varient d'une usine à l'autre. Ils comprennent premièrement la séparation des matières solides de l'eau par décantation ou flottation, suivie d'un traitement biologique. Ces derniers traitements ont pour objectifs d'éliminer une certaine proportion des contaminants présents afin de rencontrer les diverses normes environnementales émises par le gouvernement fédéral et provincial.

Malgré les progrès effectués au cours des dernières années pour diminuer la charge polluante rejetée par les usines de pâtes et papiers, la réutilisation de l'effluent final comme source d'eau fraîche est encore impossible car certaines substances présentes dans ces eaux empêchent sa réutilisation.

2.3 Composition de l'eau blanche

Dans cette partie, nous décrivons en détail les principaux constituants de l'eau blanche.

2.3.1 Les matières dissoutes et colloïdales

Les matières dissoutes et colloïdales (MDC) sont l'un des principaux constituants de l'eau blanche. Elles sont généralement libérées du bois lors des opérations de mise en pâtes ou de blanchiment [26]. Les matières dissoutes sont surtout composées d'hydrates de carbone, d'hémicelluloses, de pectines, et de lignine tandis les substances colloïdales sont composées de matières extractibles lipophiles [27].

Les hydrates de carbone sont principalement des sucres non chargés qui représentent de 60 à 80 % du bois. Il existe deux groupes d'hydrates de carbone: les non-structuraux et les structuraux. Les hydrates de carbone non-structuraux comprennent les sucres simples ou composés rapidement digestibles (glucose, fructose, sucrose et maltose) [28] et les polysaccharides (amidon, fructosane et pectine). La pectine agit comme un agent liant entre les cellules. Ces hydrates de carbone sont peu problématiques sur la machine à papier. L'acide polygalacturonique (PGA) est également un constituant important des hydrates de carbone qui se trouve en grande quantité dans l'eau blanche après le blanchiment alcalin au peroxyde [29]. Il est composé majoritairement d'unités d'acide D-galacturonique reliées par des liens glycosidiques α 1→4 (Figure 2.3). L'acide polygalacturonique est hautement anionique et constitue l'un des composés principaux des substances dénommées « déchets anioniques » dans la suspension de la pâte mécanique [30]. Ces déchets anioniques augmentent la demande cationique au cours de la fabrication du papier et par conséquent réduisent l'efficacité de la rétention des fibres et des fines, le drainage ainsi que la blancheur et la résistance du papier [31].

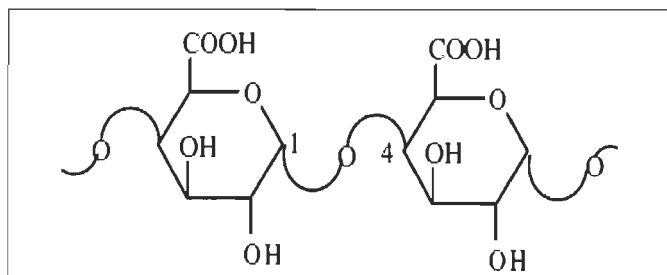


Figure 2.3 Structure d'acide galacturonique

Les hémicelluloses sont des polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce groupe de composés consiste en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés qui représentent en moyenne 15 à 30 % de la masse sèche du bois. Elles sont extraites de l'holocellulose du bois (résidu obtenu après délignification) par action de solutions alcalines de concentrations croissantes permettant, après précipitation et purification, de séparer les

différents types d'hémicellulose [32]. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. Parmi les hémicelluloses les plus communes dans les parois des cellules du bois, on trouve les familles des xylanes, des mannanes, et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée respectivement de xylose, de mannose, et de galactose. Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités de sucre ou de groupements acétyles, soit entrecoupées par l'incorporation de sucre dans la chaîne linéaire [32].

La lignine est le troisième composant macromoléculaire du bois. Sa structure émerge de la voie de synthèse de l'acide shikimique (acide très connu) et elle consiste en un système aromatique construit à l'aide des unités de base de type phénylpropane. D'un point de vue morphologique, la lignification apparaît comme le processus le plus important pour l'arbre au niveau mécanique et cette étape est déterminante lors de sa progression aérienne [33]. Durant le processus de développement cellulaire, la lignine est lentement biosynthétisée à l'intérieur des parois cellulaires, interpénétrant les microfibrilles, et ainsi conférant aux trachéides une force dimensionnelle. La quantité de lignine en matériel sec peut dépasser 30 % dans le cas des résineux [34]. Sa présence constitue encore aujourd'hui un défi à surmonter dans les procédés de fabrication de pâte à papier. Souvent responsable du jaunissement du papier, sa résistance aux produits chimiques est réelle et sa stabilité thermique également. C'est de loin, le polymère le plus complexe du bois en regard de sa structure et de son hétérogénéité.

Les pectines sont présentes dans des proportions variées dans la plupart des végétaux supérieurs (environ 1 % dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire. Elles contribuent à la cohésion des tissus végétaux. Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement d'unité D-galacturonique liées entre elles par des liaisons α (1-4), interrompu par la présence d'unité L-rhamnopyranose. Les pectines contiennent l'unité D-galacturonique mais ne sont pas très nuisibles comme l'acide polygalacturonique qui est parmi les hydrates de carbone. Les fonctions acides des unités galacturoniques

peuvent être estérifiées ou non par du méthanol. Cette estérification joue un rôle important sur les propriétés physico-chimique des pectines, notamment sur la formation de gels. D'autres glucides sont présents dans les pectines, comme le β -D-galactose, le β -D glucose, le β -L-arabinose, le β -xylose et le α -fucose [35].

Les extractibles sont des composés solubles dans des solvants organiques (éther de pétrole, méthanol, acétone, dichlorométhane) ou dans l'eau. Ce terme extractible peut englober les constituants du bois autre que la cellulose, les hémicellulose et les lignines. Ils comprennent un très large éventail de substances chimiques (plusieurs milliers de composés), la plupart ayant des masses moléculaires faibles. Ces substances peuvent être lipophiles ou hydrophiles et sont considérées comme des composés non structuraux du bois qui représentent environ 2 à 8 % de la matière sèche et qui donnent aussi des caractéristiques particulières au bois tels que : couleur, odeur et durabilité naturelle [36].

Les extractibles lipophiles sont des composés de structures chimiques très variées et comprennent des acides gras et des acides résiniques (Figure 2.4 et Figure 2.5). Plus précisément, les acides gras et résiniques s'agglomèrent pour former la poix. Les dépôts de poix peuvent devenir particulièrement problématiques, car ils provoquent des bris de la feuille et amènent à des arrêts de production. Le noyau de la poix est formé de stérylesters et de triglycérides hydrophobes, tandis que les acides résiniques, les acides gras et les stérols sont enrichis à la surface externe [37]. Ces trois dernières substances sont responsables de la charge de surface négative de la poix puisque plusieurs d'entre elles sont chargées dans les conditions industrielles. De plus, les acides gras et résiniques sont toxiques pour la faune aquatique à des concentrations variant entre 200 et 800 $\mu\text{g/L}$ [38]. En 2006, plus d'une dizaine d'usines québécoises rejetaient des effluents dont la concentration en acides gras et résiniques était supérieure à 200 $\mu\text{g/L}$ [38].

Si la consommation d'eau est réduite et que les acides gras et résiniques ne sont pas retirés, la concentration dans l'effluent risque d'augmenter considérablement, d'où l'importance de les enlever par différentes méthodes. De plus, ces composés ont tendances à s'accumuler dans les sédiments, où leur concentration peut dépasser

1000 $\mu\text{g/g}$ [39]. Ils peuvent aussi inhiber les micro-organismes dans le traitement secondaires [39]. Ma thèse porte sur les contaminants anioniques comme le PGA qui se trouve en grande quantité dans l'eau blanche et qui a des effets nuisible sur la qualité du papier produit et n'est pas sur la poix.

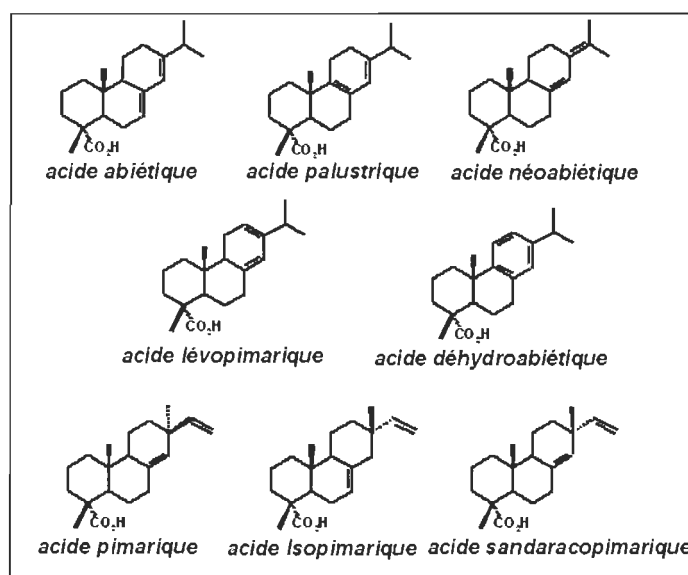


Figure 2.4 Structure chimique des acides résiniques du bois

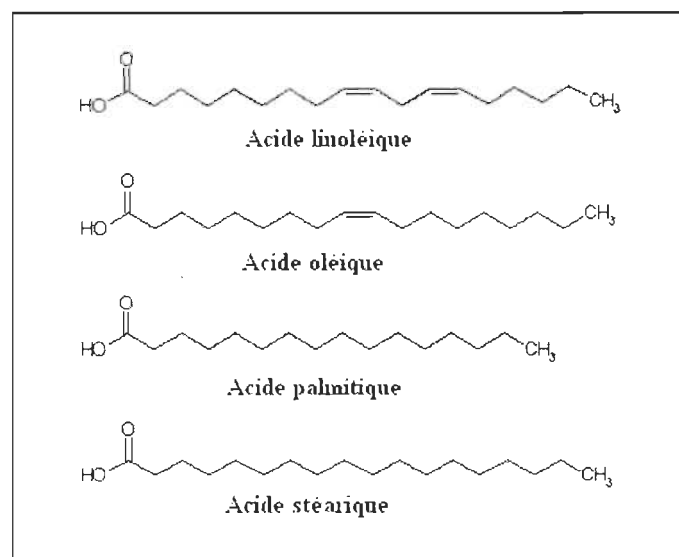


Figure 2.5 Structure chimique des acides gras du bois

Après la fermeture des circuits de l'eau blanche, ces matières dissoutes et colloïdales (MDC) s'accumulent progressivement et peuvent être responsable de différents problèmes dont :

- Réduction de la qualité du papier
- Réduction de l'efficacité de la machine à papier
- Dépôt, abrasion, corrosion
- Production d'odeur
- Croissance microbiologique
- Besoin de traitement additionnel des déchets
- Diminution de l'efficacité des agents chimiques
- Formation d'écume

2.3.2 Les charges minérales

Actuellement, l'industrie papetière tend à incorporer de plus en plus de charges minérales dans la fabrication de papier pour remplacer une certaine proportion de fibres en gardant la même qualité du papier produit. Les charges minérales les plus communes sont le kaolin et le carbonate de calcium qui confèrent au papier une meilleure résistance au vieillissement et permettent d'accroître ses propriétés optiques. Certaines charges à caractère alcalin peuvent améliorer la stabilité chimique du papier. En revanche, les charges acides peuvent réduire la solidité mécanique du papier et avoir une influence négative sur son vieillissement. L'utilisation des charges minérales a pour but de réduire les coûts de fabrication et d'améliorer la qualité du papier.

2.3.3 Les additifs chimiques

Les produits chimiques ajoutés aux suspensions des pâtes comprennent généralement des additifs fonctionnels et des adjuvants de fabrication. Les additifs fonctionnels tels que le dimère d'alkylcétène (AKD) et l'anhydride alkényle succinique (ASA) permettent d'améliorer une propriété donnée déjà présente dans le papier, ou de conférer à celui-ci une nouvelle caractéristique. Les adjuvants de fabrication tels le polyamine et l'amidon

cationique favorisent l'efficacité des additifs fonctionnels, aident à maintenir la machine à papier propre ou améliorent le fonctionnement de cette dernière en diminuant le nombre d'arrêts ou en augmentant la productivité. Dans la partie humide, plusieurs additifs sont intégrés pour donner des meilleures propriétés mécaniques du papier. Comme plusieurs contaminants sont anioniques, ils interagissent avec les additifs cationiques et neutralisent leur charge [40]. De plus, certains contaminants précipitent et forment des dépôts collants sur la machine, en nuisant son fonctionnement et affectant négativement la qualité du papier produit [41].

2.3.4 Les fibres et les fines cellulosiques

L'eau blanche est constituée de fibres de cellulose dont une proportion variable est appelée fine. Ces dernières sont des fibres très courtes et des fragments de fibres longues générés lors des diverses opérations de mise en pâte (raffinage). Elles ont des tailles inférieures à 76 μm et se caractérisent par une surface spécifique très élevée, une capacité d'absorption élevée, des propriétés d'échangeurs d'ions et leur aptitude au gonflement. Ces dernières jouent un rôle très important dans la partie humide car plusieurs additifs chimiques utilisés dans la fabrication du papier réagissent via des phénomènes d'adsorption sur la surface des fines cellulosiques. Le dépôt des contaminants sur les fines mène à une diminution de leur qualité [42].

2.3.5 Autres constituants

D'autres constituants divers peuvent également être retrouvés dans les eaux blanches. Parmi ces substances, on retrouve les ions organiques et inorganiques qui s'accumulent dans l'eau avec la fermeture des circuits d'eau. Ils proviennent principalement du bois, de la corrosion de l'équipement et des composés chimiques utilisés. Les composés les plus couramment rencontrés sont le calcium, le sodium, l'aluminium, le manganèse, le magnésium, le fer et le potassium [43]. Ces ions organiques et inorganiques entraînent des effets négatifs sur les divers systèmes de rétention [44].

2.4 Technologies typiques de traitement des eaux

Les industries papetières accordent de plus en plus d'attention au traitement de l'eau blanche pour réduire la consommation d'eau fraîche, diminuer les pertes de matières premières ainsi que la charge polluante rejetée dans la nature. L'objectif du traitement de l'eau blanche est d'éliminer les matières dissoutes et colloïdales qui provoquent des problèmes lors de la recirculation de l'eau blanche dans un circuit fermé et leur réutilisation pour diluer la pâte, les douches des machines à papier et plusieurs autres utilités.

L'approche préconisée actuellement par les usines papetières consiste à fixer les matières dissoutes et colloïdales (MDC) dans la feuille de papier à l'aide d'additifs chimiques. Cette fixation est efficace dans les conditions actuelles d'opération pour diminuer les MDC dans l'eau blanche, mais induit une diminution de la qualité du papier produit.

Dans la section suivante, nous décrirons brièvement les technologies actuelles disponibles pour la clarification de l'eau blanche. D'après la littérature consultée, on peut distinguer quatre voies pour le traitement des eaux blanches; Coagulation-Floculation, Flottation, Filtration par membrane et traitement enzymatique.

2.4.1 Traitement interne

2.4.1.1 Coagulation-Floculation

Le processus de coagulation-floculation est un des procédés utilisés dans le traitement physico-chimique des eaux blanches afin d'éliminer les MDC ainsi que pour la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO). Le principe de la coagulation consiste à déstabiliser ces substances en diminuant leur force de répulsion électrostatique permettant ainsi leur rapprochement par addition de réactifs chimiques appelés coagulants (Figure 2.6). Les coagulants utilisés dans le processus sont à faible poids moléculaires et taux de charge élevé (sel de fer, sel d'aluminium).

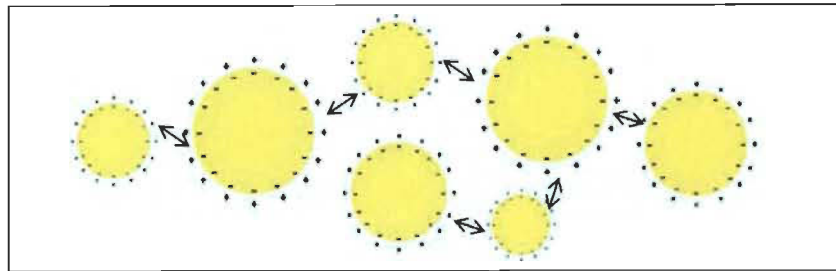


Figure 2.6 Processus de coagulation

La floculation est un phénomène qui favorise la formation de floes de taille plus importante par l'utilisation de polyélectrolytes cationiques (polyacrylamide) caractérisés par une forte masse moléculaire et une faible densité de charges. Il existe plusieurs types de floculation : floculation par pontage, floculation par système à double composants et la microfloculation.

- Floculation par pontage

Dans ce processus, un polymère de masse moléculaire élevée et faible taux de charge (CPAM, APAM) se fixe sur les particules en formant des ponts avec les autres particules avec la même longue chaîne de polymère (Figure 2.7).

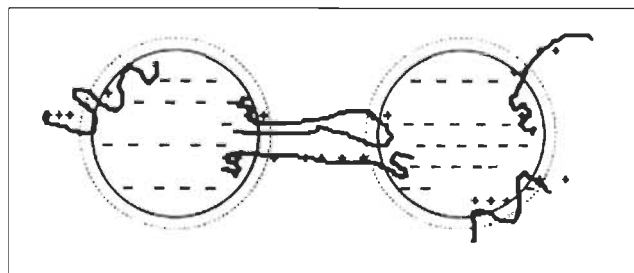


Figure 2.7 Mécanisme de la floculation par pontage

Dans ce mécanisme, les chaînes de polymères doivent être suffisamment longues pour qu'on puisse floculer plusieurs particules à partir d'une seule chaîne de polymère. Une partie du polymère est adsorbé sur une particule avec plusieurs points de contact tandis

que le reste du polymère étendu en solution permet la création de ponts entre les différentes particules. Après la formation des floccs, la séparation solide-liquide peut s'effectuer par différents moyens tels la décantation ou la flottation [45].

- **Floculation par système à double composants**

Ce système de rétention est le plus utilisé en pratique, il implique l'utilisation combinée d'un coagulant et d'un polyacrylamide. Il existe plusieurs systèmes de ce type, à titre d'exemple on peut citer le système poly-DADMAC/polyacrylamide anionique ou le système polyéthylène imine / polyacrylamide cationique. Le coagulant, toujours ajouté avant le polyacrylamide neutralise une partie des charges présentes sur les particules, provoquant une compression de la double couche et un rapprochement des particules. Le polyacrylamide réagit ensuite avec les charges opposées des particules (Figure 2.8).

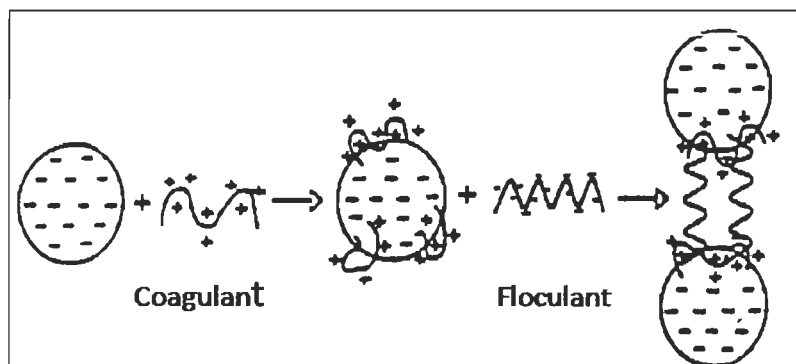


Figure 2.8 Mécanisme de la floculation par système à double composants

- **Microfloculation**

Le mécanisme de microfloculation a l'avantage de combler les limites de la coagulation et de la floculation concernant la rétention des fines et des charges. Ce mécanisme utilise essentiellement deux composés, un polymère cationique agissant par mécanisme de pontage et une microparticule chargée négativement capable de se fixer sur les sites cationiques de la suspension (Figure 2.9). La microparticule est rajoutée pour reformer les premiers floccs détruits par cisaillement. Les floccs nouvellement reformés sont plus

petits, plus denses et plus résistants. Les deux systèmes les plus largement utilisés sont: un système d'amidon cationique ou de PAM cationique avec de la silice colloïdale ou alors un système utilisant un coagulant cationique et/ou un PAM cationique avec de la bentonite. À cause de l'augmentation de la vitesse des machines et de la fermeture des circuits d'eau blanche, la microfloculation est de plus en plus utilisée.

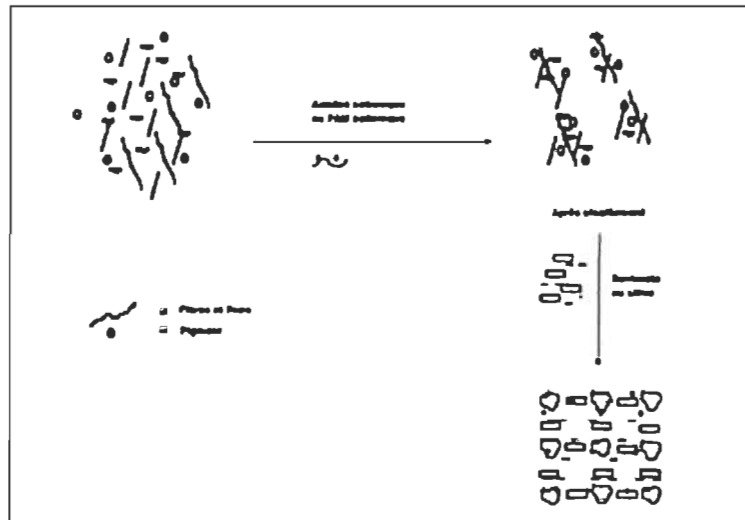


Figure 2.9 Système à microparticules

Un système colloïde est une solution sous forme de liquide ou de gel contenant des particules de taille entre 5 nm et 5 μ m de diamètre réparties d'une manière homogène. La stabilité d'une telle solution va dépendre de l'équilibre des interactions (attractives et répulsives) qui s'exercent sur les particules en solution. L'intensité de ces interactions va principalement dépendre de l'agitation thermique des particules et du pH de la solution. Un système colloïdal stable se définit par des particules résistantes à la floculation ou à l'aggrégation et montre des signes de longue durée de vie. Cela dépendra de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives qui existent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres. Si toutes les particules ont une répulsion mutuelle alors la dispersion restera stable. En revanche, si les particules ont peu ou pas de force répulsive alors un mécanisme instable peut se mettre en place comme la floculation ou l'aggrégation.

La stabilité des suspensions colloïdales vis-à-vis de l'agglomération, la coagulation ou la floculation est décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek). Elle établit le bilan des forces agissant sur les particules. Elles sont de deux types. Les forces de Van der Waals sont attractives et résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. L'énergie potentielle d'attraction dépend de la nature du matériau et du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance inter-particules. Pour des particules sphériques identiques de rayon a , dont les surfaces sont distantes de D , l'expression de Hamaker donne une estimation de ces forces attractives :

$$V_a = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right) \quad \text{Équation 2.1}$$

Avec $R = D + 2a$ et A , la constante effective de Hamaker. Les forces électrostatiques résultent de l'interaction des doubles couches électriques à la surface des particules. Elles sont répulsives entre des particules de même charge. Une expression exacte n'est pas envisageable et la formule suivante traduit ou mieux l'énergie de répulsion électrostatique pour de faibles potentiels de surface :

$$V_r = 4\pi\epsilon a^2 \psi_0^2 \alpha e^{(-\kappa H_0)/2a+H_0} \quad \text{Équation 2.2}$$

Avec ϵ la constante diélectrique du milieu, k^{-1} la longueur de Debye, ψ_d le potentiel au niveau des couches de Stern qui peut être assimilé au potentiel électrocinétique ζ . L'énergie totale d'interaction est la somme des énergies d'attraction et de répulsion ($V_t = V_a + V_r$) (Figure 2.10).

Si la barrière d'énergie correspondant au maximum est assez élevée (quelques centaines de kT), les collisions entre particules ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour la vaincre et la suspension est alors stable. Pour des surfaces fortement chargées en présence d'un électrolyte concentré, la variation de l'énergie totale présente, avant la

barrière, un minimum de faible profondeur, appelé minimum secondaire. Une coagulation faible et réversible peut alors apparaître.

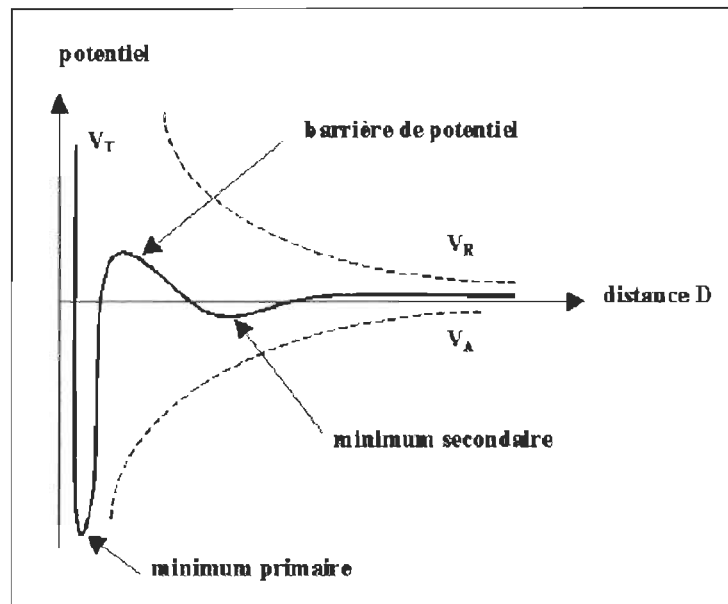


Figure 2.10 Variation des énergies potentielles en fonction de la distance inter-particulaire

Pour maintenir la stabilité d'un système colloïdal, les forces de répulsion doivent donc être dominantes. Pour atteindre la stabilité colloïdale deux mécanismes fondamentaux sont possibles:

- Répulsion stérique : cela implique que les polymères ajoutés au système sont adsorbés à la surface des particules et interdisent une mise en contact de la surface des particules. Si une quantité suffisante de polymère est adsorbée, l'épaisseur de la couche est suffisante pour garder les particules séparées par répulsion stérique entre les couches de polymères. Alors les forces de Van der Waals sont trop faibles pour faire adhérer les particules (Figure 2.11).
- Stabilisation électrostatique : c'est l'effet dans les interactions entre particules, des
- Charges du système et de leur distribution (Figure 2.11).

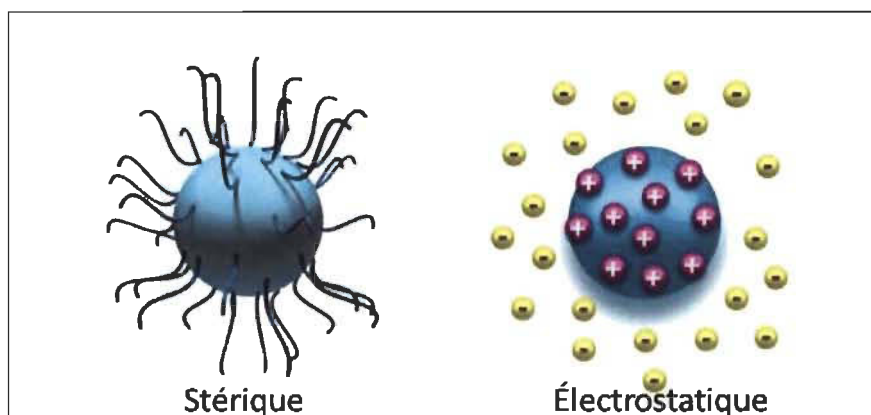


Figure 2.11 Deux modèles de stabilisation des colloïdes : par effet stérique et par la charge

Lorsque les circuits sont plus fermés, la concentration des contaminants augmente et par la suite, le contrôle des flocs par floculation sera plus difficile. Dans ce cas, la consommation des produits chimique sera très élevée, ce qui augmentera le coût d'utilisation. Ce processus fonctionne relativement bien dans les conditions actuelles de fermeture des circuits d'eau blanche mais est limité et difficilement contrôlable sous des conditions poussées de fermeture des circuits d'eau.

2.4.1.2 Flottation

La flottation est déjà largement utilisée dans l'industrie papetière pour le désencrage des vieux papiers et le traitement des eaux usées. Son utilisation pour la purification de l'eau en vue de sa recirculation utilise la flottation à l'air dissous et est utilisée pour traiter les eaux blanches de la machine à papier dans le circuit secondaire et diverses eaux de procédés. Elle consiste à dissoudre de l'air sous forte pression, c'est-à-dire de 3,4 à 4,8 atm [46]. Puis, lorsqu'il y a détente, l'air forme de très petites bulles de 0,1 mm de diamètre ou moins, qui peuvent entraîner des solides hydrophobes ou hydrophiles [47]. On peut aussi ajouter certains produits chimiques pour favoriser l'agglomération des contaminants par exemple les tensioactifs synthétique (polyacrylamide anionique PAM). Ces tensioactifs sont non-biodégradables, ce qui pose certains problème environnementaux [48]. Ce procédé est principalement utilisé pour extraire des

particules solides en suspension. Des essais réalisés par Ben et al. [47] ont démontré que ces colonnes peuvent retirer 90 % des solides en suspension, mais sont inefficaces pour les solides dissous. Par conséquent, la diminution de DCO et de DBO est très faible et la demande cationique de l'eau blanche reste pratiquement la même, c'est-à-dire que très peu de contaminants anioniques sont retirés. La flottation permet surtout de retirer des fibres et des fines, des polymères synthétiques provenant de vieux papiers et des charges minérales.

Cette technique est un peu coûteuse par rapport à d'autres procédés physico-chimiques de séparations conventionnelles ce qui limite son application dans les usines papetières.

2.4.1.3 Filtration par membranes

La technologie membranaire est devenue une véritable méthode de séparation lors de la dernière décennie. L'intérêt principal réside dans le fait que cette technologie fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible. Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements des eaux résiduaires et sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé de séparation membranaire consiste à l'utilisation de membranes semi-perméables. Le principe est assez simple, la membrane agit comme un filtre très spécifique qui laisse passer l'eau, tandis qu'elle retient les solides en suspension et d'autres substances.

Actuellement, il y a quatre principaux procédés membranaires qui sont utilisés pour clarifier des effluents et qui varient en fonction de la taille des pores : Osmose Inverse (OI), Nanofiltration (NF), Ultrafiltration (UF), et Microfiltration (MF) [49] (Figure 2.12).

- La microfiltration (MF) est un procédé à basse pression qui permet de séparer des composés à grand poids moléculaire (éléments en suspension ou éléments colloïdaux) des solides dissous. Elle est utilisée aussi pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre de micromètre.

- L'ultrafiltration (UF) est un procédé de séparation sélectif utilisé pour concentrer et purifier les composés de poids moléculaire moyen ou fort dont la taille est comprise entre 2 et 100 nm.
- L'osmose inverse (OI) est un procédé haute pression, énergétiquement performant, utilisé pour l'élimination de l'eau par concentration de composés à faible poids moléculaire. Il peut aussi être utilisé pour le traitement des eaux usées. Ce procédé est couramment utilisé pour la pré-concentration des produits laitiers ou alimentaires avant l'évaporation, le traitement des condensats des évaporateurs et la purification des eaux de procédés.
- La nanofiltration (NF) est un procédé de filtration unique dont le domaine d'application se situe entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Elle est conçue pour obtenir une séparation très spécifique de composés à faible poids moléculaire et considérée parmi les plus récentes technologies membranaires en phase liquide.

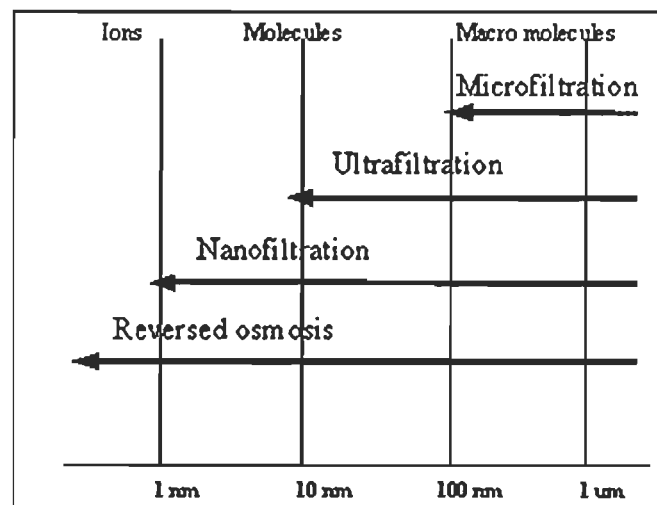


Figure 2.12 Application générale des procédés membranaires en fonction de la taille des contaminants à retirer

Une étude de Depinho et al. [50] rapporte une efficacité d'enlèvement de 54 % du COT et 100 % des solides en suspension pour un procédé par ultrafiltration. Nuorlila-Jokinen

et al. [51] ont utilisé la nanofiltration pour obtenir une efficacité d'enlèvement de la DCO de 47 à 75 %. À l'aide de l'osmose inverse, Dube et al. [52] ont obtenu une efficacité d'enlèvement de 88 % de la DBO et de 89 % de la DCO.

Cette technologie membranaire est normalement efficace pour réduire la quantité des matières dissoutes et colloïdales, mais l'encrassement, la formation de tartre, le pompage dispendieux, la formation de gel organique et des coûts élevés d'installation et de nettoyage des membranes rendent cette technique de purification des eaux blanches difficilement utilisable dans les industries des pâtes et papiers.

2.4.2 Le traitement externe (biologique)

Le traitement biologique des effluents aqueux s'effectue à la station d'épuration dans le but de réduire la toxicité de l'effluent avant son rejet à l'émissaire. Ce traitement utilise des micro-organismes pour éliminer les polluants biodégradables dans l'eau. Les traitements biologiques utilisés dans l'industrie papetière sont : aérobique, anaérobique et enzymatique.

2.4.2.1 Traitement aérobique

Les polluants organiques (biodégradables) sont éliminés par les micro-organismes en présence d'oxygène. Le traitement s'accompagne de la production de biomasse. Les microorganismes impliqués sont hétérotrophes, ils utilisent le carbone organique à la fois comme source d'énergie et pour la synthèse cellulaire. Le carbone organique est principalement converti en dioxyde de carbone.

Il existe plusieurs types de traitements aérobies, les plus connues dans l'industrie papetière sont les boues activées ou le lagunage.

- **Les boues activées**

Le traitement par boues activées est composé de deux unités principales, soit le bassin d'aération et le décanteur secondaire. L'affluent au bassin d'aération est d'abord traité

par une culture à haute concentration en microorganismes qui sont maintenus en suspension et sous aération à l'aide d'aérateurs mécaniques. Ces aérateurs peuvent être de surface ou submergés. Ces derniers comprennent les aérateurs à grosses ou fines bulles et ceux de type jet et requièrent de l'air comprimé de soufflantes ou de compresseurs.

Les boues sont ensuite séparées de l'eau dans le décanteur secondaire. Une partie de ces boues est recirculée à l'entrée du bassin d'aération afin de maintenir une concentration élevée en microorganismes, alors qu'une plus faible quantité est retirée du système : ce sont les boues excédentaires ou purgées (Figure 2.13) [53].

Ces systèmes dégradent biologiquement les matières dissoutes, ce qui réduit la DBO, les acides gras et résiniques et les composés phénoliques dans une proportion variant de 70 à 95 %, cela entraîne une réduction substantielle de la toxicité aiguë de l'effluent. En effet, ce procédé peut éliminer aussi jusqu'à 92,4 % de la DCO [54] mais requiert l'utilisation de grands espaces et possède une demande élevée en énergie.

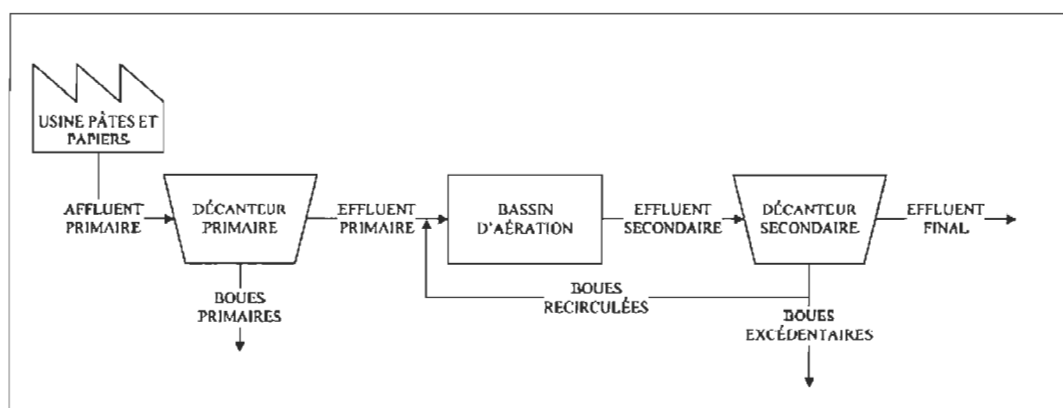


Figure 2.13 Traitement des eaux usées utilisant les boues activées.

- Lagunage

Le traitement par lagunage est constitué d'une série de bassins artificiels, ou étangs, formés de digues, imperméabilisés, dans lesquels les eaux blanches sont déversées et

passent successivement et naturellement d'un bassin à l'autre par gravitation pendant un long temps de séjour. Différents configurations de ces bassins sont possible en fonction de divers paramètres tels que les conditions locales, les exigences sur la qualité de l'effluent final et le débit à traiter. Ces bassins fonctionnent comme des écosystèmes avec des relations de symbiose entre différentes population composées de bactéries et de champignons. Ces différents organismes interviennent afin d'éliminer la charge polluante contenue dans les eaux blanches. Ce procédé a une efficacité de 96 % pour les acides résiniques [55] et permet de retirer de 30 à 40 % de la DCO [56] mais nécessite cependant de grands espaces pour les bassins de lagunage.

2.4.2.2 Traitement anaérobique

Les polluants organiques (biodégradables) sont dans ce cas éliminés par les micro-organismes en l'absence de l'oxygène. La dégradation peut être divisée en deux étapes : (i) l'hydrolyse des polluants par l'action de bactéries fermentatives et acidogènes en acides gras à chaînes courtes (acide acétique, acide propionique), alcools (éthanol), CO_2 et H_2 et (ii) la gazéification (ou méthanogénèse) des produits intermédiaires en CH_4 et CO_2 par l'action de bactéries méthanogènes. Les produits finaux de ce traitement sont un biogaz et une faible quantité de biomasse. Ce procédé permet l'élimination de 80 à 90 % de la DCO [56]. Par rapport au traitement aérobie, le traitement anaérobie présente un certain nombre d'avantages: la possibilité de traiter des charges plus élevées, la minimisation de la production de boues, la possible récupération de l'énergie sous forme de biogaz.

2.4.2.3 Traitement enzymatique

Le traitement enzymatique est un procédé qui dégrade les matières dissoutes et colloïdales et qui provoque leurs déstabilisation [57]. Ce traitement permet d'éliminer plus de 70 % des matières extractives, 20 % des acides résiniques et des acides gras, 100 % des lignanes, stérols, stéryl-esters et des triglycérides. Des études précédentes ont montré que les enzymes n'ont aucun effet sur la consolidation du papier mais ils ont atténué son indice de blancheur. Un deuxième blanchiment est nécessaire pour obtenir

des caractéristiques comparables à celle de la pâte blanchie de référence ce qui augmente le coût de ce traitement et affaiblie ces chances d'utilisation.

2.5 Technologies de traitement alternatives

Bien que les technologies de contrôle des contaminants actuellement en usage soient relativement efficaces, elles ne permettront pas d'atteindre des niveaux de consommation d'eau envisagées de l'ordre de moins de 10 m^3 par tonne dans la majorité des usines. Il a été démontré que la concentration des contaminants augmente d'une façon exponentielle lorsque la quantité d'eau fraîche utilisée est réduite à des niveaux inférieurs à 10 m^3 par tonne de papier. D'autres avenues doivent donc être envisagées pour minimiser la demande d'eau fraîche des usines papetiers.

Nous proposons de développer un procédé économique d'extraction des contaminants (matières dissoutes et colloïdales) des eaux de procédés des usines papetières par adsorption sur des supports solides, puis la séparation de ces derniers de la phase liquide. Cette séparation aura comme résultat une eau traitée qui pourra remplacer l'eau fraîche dans différentes opérations de l'usine.

La mise en contact sera réalisée dans un réacteur à lit fluidisé maintenu sous des conditions spécifiques produisant la fluidisation. Ce traitement a pour objectif de réduire la consommation d'eau fraîche à un niveau inférieur à 10 m^3 /tonne ainsi que le volume d'eau usée rejetée. L'implantation de cette technologie sera située dans le circuit primaire de la machine à papier qui contient l'eau blanche la plus chargée pour qu'on assure la recirculation d'eau purifiée dans la fabrication du papier (Figure 2.14).

Les technologies de mise en contact d'un liquide contenant des substances à adsorber avec des particules solides (adsorbants) sont déjà utilisées dans d'autres applications. La prochaine section fait la revue sommaire de ces techniques.

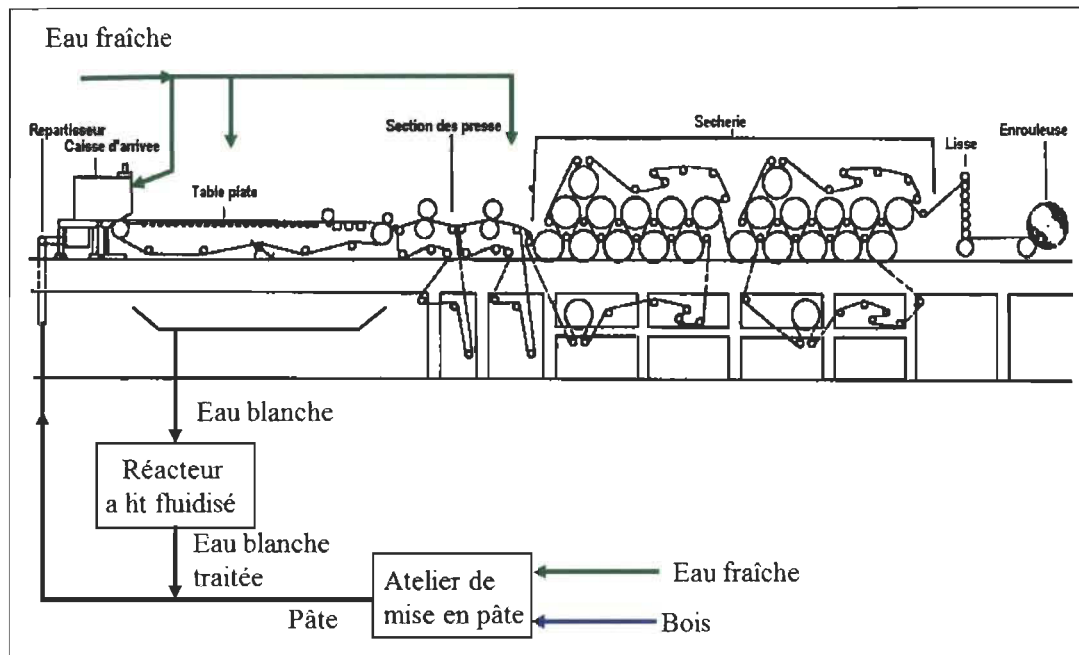


Figure 2.14 Procédé d'implantation de la technologie suggérée

2.5.1 Le réacteur à lit fixe

Les réacteurs à lits fixes peuvent comporter des lits simples ou multiples et être utilisés pour des réactions exothermiques ou endothermiques, la plupart des réactions exigeant une température constante (isotherme) dans chaque lit (Figure 2.15). Avec ces systèmes, la lecture de la température et l'emplacement des détecteurs dans les lits sont des éléments extrêmement importants qui permettent d'éviter l'emballement de la réaction et des changements au niveau du rendement ou de la réaction des produits [58]. Ces réacteurs sont constitués d'une colonne verticale remplie de particules de catalyseur qui forment un lit granulaire immobile. Les dimensions caractéristiques d'un réacteur industriel sont 2 à 5 mètres de diamètre et jusqu'à 15 mètres de haut. Le diamètre des particules est de quelques millimètres. L'activité des lits fixes diminue généralement avec le temps. Il faut donc les régénérer ou les remplacer. Des études précédentes sur des réacteurs à lits fixes conventionnel contenant des particules fines colloïdales ont montré que l'accumulation de ces dernières induit le colmatage du lit progressivement

jusqu'à entraver sévèrement l'écoulement [59]. Dans notre cas, l'eau blanche contient des matières dissoutes et colloïdales, des fibres et des fines ce qui provoque immédiatement le colmatage des réacteurs à lits fixes. L'utilisation de réacteurs à lit fluidisé est alors proposée pour résoudre les problèmes de pression et de colmatage rencontrés sur des lits fixes.

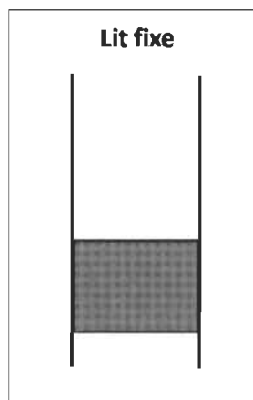


Figure 2.15 Schéma d'un lit fixe

2.5.2 Le réacteur à lit fluidisé

Un lit fluidisé est un lit de particules solides maintenues en suspension par la circulation ascendante d'un ou plusieurs fluides. On pourra donc distinguer, selon la nature des fluides des lits fluidisés (gaz-solide, liquide-solide et gaz-liquide-solide dénommés lits bouillonnants). Le mouvement aléatoire des particules engendré par la circulation des fluides ne pourra être obtenu que si la vitesse ascendante du fluide dépasse une certaine limite. On appelle généralement cette limite la vitesse minimale de fluidisation ($V_{SF} m$). Au-delà de cette vitesse, le lit se met en mouvement et subit une expansion. En deçà, la position relative des particules est conservée; on dit que le lit reste fixe.

Le choix d'un réacteur à lit fluidisé pour mettre en œuvre un catalyseur dépendra d'un certain nombre de considérations qualitatives que l'on pourrait classer en avantages et inconvénients [39].

2.5.2.1 Avantages

- Possibilité de soutirage et de réintroduction de solide de manière continue. Ceci est particulièrement appréciée dans le cas où le catalyseur est désactivé rapidement;
- Suspension de tout phénomène de diffusion intra particulaire, en raison de la faible taille des particules;
- Suspension des gradients internes, externes et radicaux de concentration et de température ainsi que l'atténuation des gradients axiaux.

2.5.2.2 Inconvénients

- L'expansion du lit entraîne, pour un même poids de catalyseur, une augmentation de volume du réacteur;
- Le mouvement aléatoire et le mélange qui en résulte conduisent à un comportement global du réacteur plus proche de celui d'un réacteur parfaitement agité que celui d'un réacteur à écoulement piston. Pour la plupart des systèmes réactionnels, ceci conduit à une augmentation du volume réactionnel, et à une perte de sélectivité;
- L'hydrodynamique et la modélisation de ces réacteurs sont complexes et aussi leur extrapolation posera de sérieux problèmes, ce qui conduit à réserver leur utilisation à des applications qui pourront justifier des efforts de recherche et de mise au point importants comme , par exemple, des unités de production de très fort tonnage ou de procédés de grande diffusion;
- L'entraînement inévitable de particules solides oblige à prévoir une zone de désengagement importante et un dispositif de séparation et de recyclage des fines.

2.5.2.3 Fluidisation

D'une manière générale, on distingue deux régimes de fluidisation :

- La fluidisation agrégative : dans ce cas il y a apparition de bulles pratiquement exemptes de solide. C'est la situation la plus fréquemment rencontrée en fluidisation gaz-solide et dans le cas des lits bouillonnants.
- La fluidisation particulaire : dans ce cas, le lit présente une densité moyenne de particules à peu près constante d'un point à un autre. À l'échelle macroscopique, on peut considérer le lit comme homogène: il n'existe pas de zone sans solides, et pas de bulles. Ce type de fluidisation se rencontre surtout lorsque le fluide est un liquide ou lorsque la fluidisation par un gaz est réalisée avec très fines particules.

La fluidisation consiste à faire circuler une phase fluide (liquide) à travers un lit de particules pour les mettre en suspension. Elle vient du fait que la suspension liquide/solide est amenée dans un état semblable à celui d'un fluide. Un objet peut être plongé dans le lit fluidisé sans rencontrer une résistance particulière de la suspension, comme dans le cas d'un fluide. Cet état est dû au fait que les forces de frottement particule/particule sont généralement négligeables (exception faite des poudres cohésives) bien que les particules soient relativement libres de leurs mouvements [60]. La qualité de la fluidisation dans un lit fluidisé dépend à la fois de la densité et la taille des particules en suspension [61].

Le lit fluidisé favorise le contact entre les contaminants et les supports solides pour maximiser le transfert de matières entre la phase liquide contenant les substances à extraire et la phase solide (adsorption). Ce réacteur à lit fluidisé est déjà appliqué de façon efficace dans les opérations de catalyse dans les industries pétrochimiques [62] ainsi que l'extraction de certains ions métalliques [63]. Il a été utilisé aussi avec succès en biologie moléculaire pour récupérer et purifier des protéines à partir d'une phase liquide contenant des matières telles des cellules et d'autres éléments fins [64]. Ce type de réacteur est privilégié pour les applications de grande taille et utilisé par la plupart des compagnies industrielles car techniquement validé et financièrement compétitif.

Dans ce cas, la technologie pourrait être utilisée pour le traitement des eaux blanches des usines papetiers et serait avantageuse par rapport aux autres techniques de purification traditionnelles parce qu'elle présente plusieurs avantages et réduit aussi le nombre d'étapes de récupération du contaminant désiré et le temps nécessaire à sa purification. De plus, les réacteurs à lits fluidisés présentent l'avantage de ne pas se colmater contrairement aux réacteurs à lits fixes. L'adsorption des contaminants en fonction du temps amène à une saturation des supports, ce qui constitue également une contrainte économique majeure du procédé proposé. La régénération de ces supports saturés est primordiale pour que nous puissions les réutiliser dans le procédé et réduire les coûts d'utilisation de ces matériaux adsorbants. Des travaux de recherche [65] sont actuellement en cours au Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML) pour développer un réacteur à lit fluidisé circulant (CFB) qui permettra la mise en contact des contaminants de l'eau blanche avec les supports ainsi que leur régénération. La section suivante décrit sommairement le principe de fonctionnement de ce réacteur ainsi que les approches de modifications de surface des supports adsorbants qui seront requis pour l'application envisagée.

2.5.3 Le réacteur à lit fluidisé circulant (CFB)

Le réacteur à lit fluidisé circulant (CFB) se compose de deux sections principales : un réacteur fluidisé standard (colonne primaire) et une colonne ascensionnelle adjacente [65]. L'eau blanche à traiter entre la colonne de fluidisation contenant les supports par la partie inférieure. Le lit se soulève grâce à la vitesse de l'écoulement et forme une suspension de particules stable. Après l'adsorption des contaminants sur les supports solides, on récupère l'eau blanche purifiée à travers le raffinat. Les billes saturées sont alors récupérées au bas du réacteur fluidisé et dirigées vers la colonne ascensionnelle adjacente dans laquelle s'effectue la régénération des supports (Figure 2.16). Le choix du fluide ainsi que les techniques de régénération sont variés et doivent être adaptés aux contaminants en présence, à la cinétique d'adsorption et à la chimie de surface des supports. Le réacteur à lit fluidisé circulant (CFB) permettra l'application de

l'adsorption et de la régénération dans un système unique, offrant ainsi un potentiel d'économie intéressant.

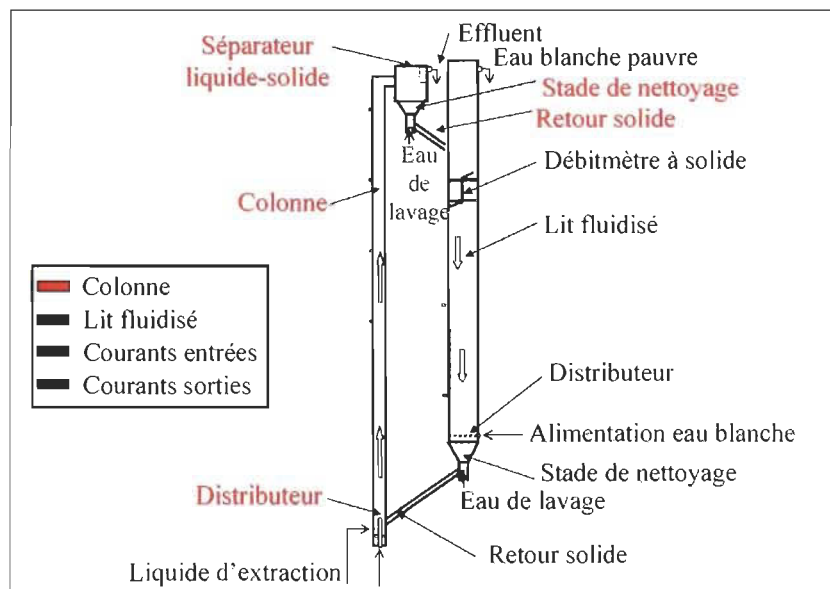


Figure 2.16 Schéma d'un réacteur à lit fluidisé circulant (CFB)

2.5.3.1 Choix du matériau constituant le lit fluidisé circulant (CFB)

L'utilisation du lit fluidisé circulant (CFB) en présence de fibres et fines impose certaines restrictions opérationnelles notamment au niveau de la taille et la densité des supports. Le choix du support est très déterminant. La fluidisation repose sur la différence de densité du support solide et de la phase liquide. La particule doit être plus dense que le fluide afin de former une suspension et de ne pas être entraînée au haut de la colonne. La densité du support influence directement le temps de séjour dans la colonne et son temps de contact avec les contaminants à extraire. Si la particule est trop dense par rapport au fluide, le débit nécessaire pour produire la fluidisation sera très élevé ce qui influence les coûts de pompage. Si la particule est trop légère, elle sera entraînée vers le haut de la colonne et son temps de contact sera très court, ce qui limitera sa capacité d'adsorption. Alors, le support doit être assez dense (taille élevée) pour permettre la formation d'un lit expansé et il doit posséder une très grande surface

spécifique pour avoir une capacité d'adsorption élevée de contaminants durant la fluidisation. En outre, plus la taille du support est élevée, plus sa surface spécifique est faible. De plus, le temps de contact requis dépendra aussi de la cinétique d'adsorption des contaminants sur les supports solides. Si la cinétique est lente, il faudra laisser les supports suffisamment du temps pour permettre l'adsorption des contaminants en ajustant le débit. Si le débit est faible, l'expansion du débit est réduite, ce qui augmentera les risques de colmatage. Des études récentes [ont montré que des billes de verre au sodium (3 mm) permettent une fluidisation de bonne qualité et que leur chimie de surface est similaire à la silice (SiO_2). Les billes de verre au sodium étaient modifiées par le polydadmac pour adsorber les contaminants modèles de l'eau blanche. Les résultats de cette étude ont montré que le greffage de polydadmac sur les billes de verre ne semble pas être une bonne méthode et la quantité adsorbée est très difficile à détecter. Parmi les facteurs expliquant ces résultats, citons notamment la faible surface spécifique des billes par rapport à d'autres supports et leur densité de charge légèrement inférieure. La forte densité de charge de polydadmac fait aussi en sorte qu'une seule molécule peut neutraliser plusieurs sites silanols et ainsi réduire davantage la quantité adsorbée. Alors, la surface spécifique des billes de verre est une contrainte relative pour avoir plusieurs sites cationiques sur la surface expliquant ainsi la diminution du pourcentage de l'adsorption des contaminants de l'eau blanche dans le lit fluidisé.

Une contrainte majeure relative à la modification de surface de sphère a rapidement été identifiée lors de ces travaux. Des travaux de recherche doivent être effectués afin de mettre au point des supports d'adsorption appropriés.

Afin de pouvoir évaluer les techniques de modifications appropriées, nous nous proposons d'étudier la modification de supports solides de type silicium (plaques de silicium). Ces plaques sont caractérisées par des surfaces externes faciles à modifier chimiquement et une grande surface spécifique. Si on trouve des bons résultats avec les plaques de silicium, on appliquera cette méthodologie sur les billes de silicium (Figure 2.17). Cet aspect est d'importance dans l'application proposée, car la capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du support solide sur lequel seront fixés les

contaminants. Les méthodes de synthèse du support solide seront détaillées dans le prochain chapitre.

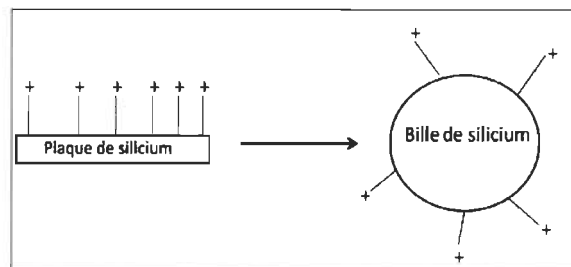


Figure 2.17 Schéma explicatif d'utilisation des plaques de silicium

2.6 Analyse des méthodes de synthèse d'un support solide pour l'adsorption des contaminants

La modification de la surface du support solide est une étape très importante qui permet d'améliorer les propriétés physiques pour qu'elle soit plus résistante à la force d'abrasion dans le réacteur à lit fluidisé proposé. Il existe plusieurs techniques chimiques pour altérer la surface des supports selon les caractéristiques des différents contaminants [66]. Ces techniques consistent à incorporer un agent de couplage à la surface du support soit par fixation physique ou chimique. La fixation physique se base sur les processus d'adsorption et des interactions électrostatiques tandis que la fixation chimique se base sur la formation de liens covalents directement avec des sites de surface appropriés.

Dans notre étude, nous nous proposons d'étudier deux méthodes pour synthétiser un support solide apte à adsorber les contaminants de l'eau blanche. La première est la formation de silice colloïdale par la méthode de Stöber suivie par une silanisation pour augmenter le nombre de groupements hydroxyles ainsi que le nombre de sites cationique sur la surface (Figure 2.18).

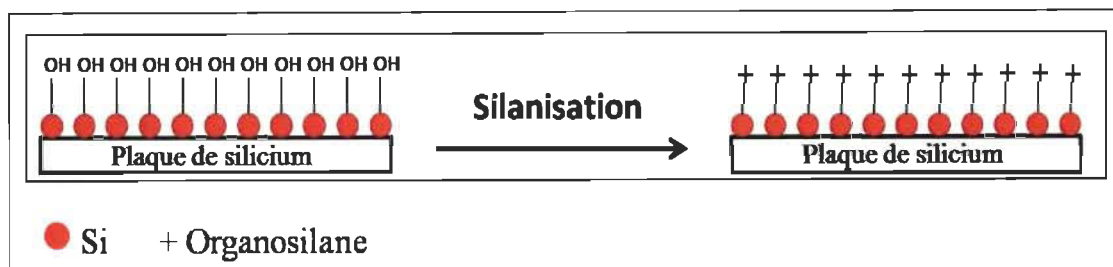


Figure 2.18 Silanisation des plaques de silicium traitées par la silice colloïdale

La deuxième méthode est le greffage d'un polymère cationique via la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) pour augmenter les sites cationiques sur la surface par polymérisation de MeDMA (Figure 2.19).

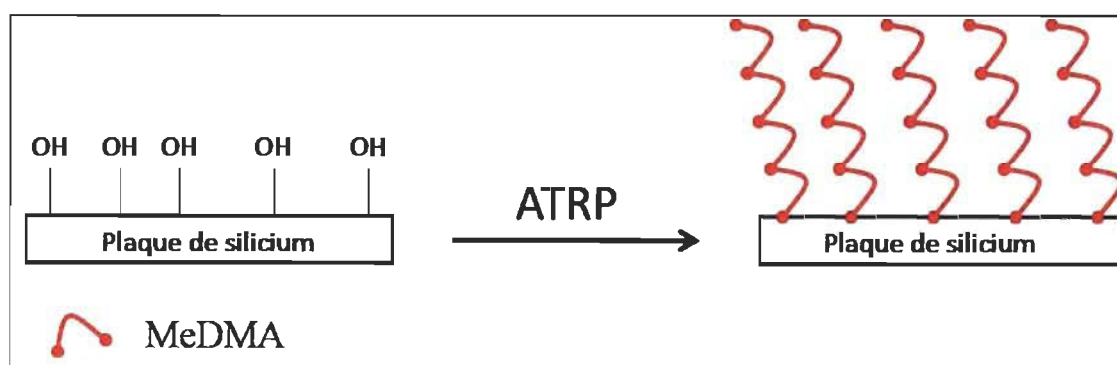


Figure 2.19 Greffage MeDMA via ATRP

2.6.1 Synthèse de la silice colloïdale par voie sol-gel

2.6.1.1 Généralités

Le silicium est un élément chimique tétravalent, dans sa forme naturelle, n'est pas présent à l'état libre mais sous forme de silice ou de silicates. La silice ou dioxyde de silicium, de formule brute générale SiO_2 , est l'un des matériaux les plus abondants de l'écorce terrestre. Elle existe à l'état naturel sous différentes formes cristallines (quartz, tridymite, cristobalite...) ou amorphe, mais elle peut aussi être synthétique. La silice est

constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si) avec en surface des groupements hydroxyle appelés silanols (SiOH). La silice en tant que matériau présente de nombreuses applications en raison de la vaste gamme de ses structures et de ses propriétés physiques qui dépendent fortement de son aspect macroscopique et de ses procédés de synthèse. Parmi ses propriétés remarquables citons la densité, la surface spécifique, la porosité, la taille, la viscosité et la dureté.

- La surface spécifique

Pour les diverses formes de silice, la surface spécifique varie de 25 à 1000 m².g⁻¹. La détermination de la surface spécifique est basée sur la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET) [67].

- La porosité

Ce facteur est important pour la réactivité de la silice. En effet, plus la porosité est élevée et la distribution homogène, plus les groupements silanols des pores sont accessibles, augmentant ainsi le nombre total de silanols de surface. Selon la taille des pores, la silice peut être microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm), mésoporeuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm).

- La taille des particules

Selon les types de silice, les tailles varient de quelques nanomètres à 500 nm. Ces particules peuvent aussi s'agglomérer entre elles de façon à former des agrégats dont les tailles sont comprises entre 1 et 40 µm. On obtient alors des supports présentant des formes variées.

- La dureté

La dureté qualifie la capacité d'un matériau à résister à la déformation. La grande dureté et les propriétés abrasives des gels de silice et des poudres justifient leur intérêt en tant

qu'agent renforçant. En effet, la capacité à résister à l'abrasion, à la rayure ou à la déformation permet d'augmenter les applications, notamment dans le domaine de la mécanique.

La surface spécifique et la porosité sont à prendre en compte pour des applications telles que la chromatographie faisant appel aux propriétés d'adsorption, alors que la dureté et la viscosité sont mises en valeur pour des applications où les propriétés mécaniques sont importantes. Du point de vue chimique, la silice présente une haute température de fusion (supérieure à 1500°C) et une réactivité oxydoréductrice nulle ce qui en fait un matériau très stable. Son potentiel à charge nulle s'explique par la présence de groupements silanols à la surface. Ces groupements sont responsables des propriétés d'ionisation et du caractère hydrophile de la silice. De plus, ces sites réactifs permettent la fonctionnalisation chimique par des composés organiques ou inorganiques.

Les silices colloïdales de synthèse les plus utilisées dans l'industrie sont de type amorphe et correspondent à un arrangement sans ordre à grande distance des tétraèdres. Ces structures, contrairement aux assemblages cristallins présents dans la nature, offrent une aire réactive supérieure à leur surface spécifique géométrique, cet effet étant induit d'une part par leur état de surface fractal mais aussi par leur porosité non négligeable.

Au niveau industriel, la silice est caractérisée spécifiquement selon son mode d'élaboration et on distinguera ainsi la silice précipitée, sublimée (fumée de silice) et la silice colloïdale synthétisée par voie sol-gel. Pour citer quelques exemples, la silice précipitée est obtenue par acidification d'une solution silicates de sodium. Elle est constituée d'agrégats de silice poreuse, est utilisée comme un renfort de résine dans l'industrie pneumatique afin d'améliorer l'élasticité et l'antiadhérence. La silice sublimée, se caractérise par une grande surface spécifique et est utilisée comme additif permettant d'augmenter la rigidité mécanique ou d'améliorer la couleur. Elle est utilisée en effet sous la forme d'une poudre très fine de particule de l'ordre d'une centaine de microns.

Le cas de la silice colloïdales que nous allons étudier de plus près est particulièrement intéressant. Il s'agit de la silice à l'état de particules isolées, de morphologie globalement sphérique, caractérisée par une taille comprise entre 10 nm et 10 μ m. Dans notre cas, la silice colloïdale a été utilisée pour augmenter le nombre de groupes hydroxyles sur la surface des plaques de silicium favorisant par la suite l'étape de silanisation. Les silices colloïdales servent non seulement de systèmes modèles permettant des études fondamentales du comportement dynamique ou de la stabilité de systèmes particuliers, mais sont également très utilisées dans de nombreux secteurs industriels tels que la pharmacie, la peinture, la photographie ou la cosmétologie [68].

2.6.1.2 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel permet d'obtenir en solution des réseaux d'oxydes à partir d'un précurseur à l'état moléculaire, un monomère, suivant un processus analogue à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un polymère [69]. C'est une forme de chimie douce, dont les synthèses se déroulent à température ambiante et sous pression atmosphérique. Cette voie de synthèse doit son origine à un chimiste français J.J. Ebelmen en 1845, lorsqu'il réalisa un gel de silice (SiO_2) par l'action d'une atmosphère humide sur un éther silicique [70]. Cette expérience marque la naissance de la première expérience sol-gel qui connaîtra un essor considérable tout au long du XX^{ème} siècle. Le procédé sol-gel peut s'effectuer en milieu aqueux ou organique. Dans un milieu aqueux à partir de sels métallique tandis que le milieu organique à partir des alcoxydes métallique qui permet de contrôler la taille.

Afin de comprendre et de contrôler les mécanismes intervenant dans la synthèse de particules de silice colloïdales par voie sol-gel, il est nécessaire de connaître avec précision la cinétique de formation de ces dernières, basée sur l'hydrolyse et la condensation d'organosilanes. Les précurseurs moléculaires généralement mis en œuvre sont des alkoxydes métalliques M(OR)_4 , où M désigne un atome métallique et R un groupe alkyl ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).

La réaction de conversion de ces monomères en un réseau macromoléculaire procède en deux étapes. D'abord, l'hydrolyse totale ou partielle des précurseurs suivie par la polycondensation des intermédiaires hydrolysés qui conduit à la formation d'oligomères puis des macrochaînes (Figure 2.20). Les macrochaînes peuvent se former selon deux mécanismes. En effet, soit des liaisons chimiques M-O-M (métal-oxygène-métal, appelée liaison siloxane dans le cas du silicium) peuvent être formées selon une réaction d'oxolation, soit des pseudo-complexes (M-(OH)₂-M) sont générés, l'un des doublet des atomes d'oxygène pontant partiellement un atome de métal adjacent.

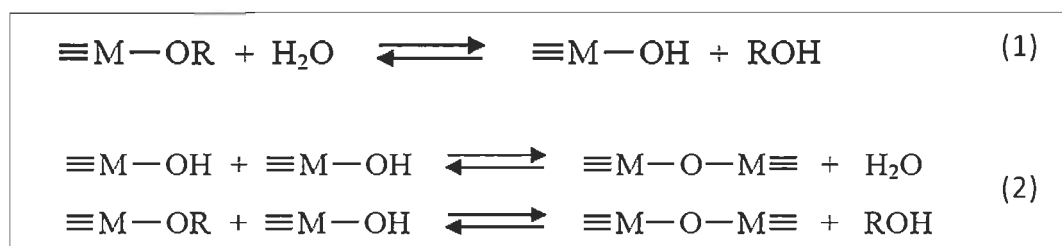


Figure 2.20 Équation-bilan des réactions d'hydrolyse (1) et de condensation (2) d'un organosilane.

Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation sont fortement dépendantes des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs, qu'il s'agisse, par exemple, du caractère électrophile du métal ou de la longueur de la chaîne alkyl R. Ainsi, le silicium est peu électrophile et ses alkoxydes sont très faiblement réactifs, d'où la nécessité d'utiliser un catalyseur qui peut être un acide ou une base. Cependant, les mécanismes réactionnels sont alors très différents. En milieu acide, la réaction d'hydrolyse est accélérée et favorise la formation d'espèces protonées. Lors de la condensation, la substitution nucléophile s'opère préférentiellement sur les espèces les plus basiques, c'est-à-dire les moins substituées, ce qui conduit à des oligomères puis des chaînes polymère faiblement ramifiées et on obtient un gel de polymère en fin de réaction. À l'inverse, la catalyse basique forme des intermédiaires déprotonés qui vont se condenser sur des espèces d'autant plus acides qu'elles ont perdu leurs groupement OR ou OH. Les

réseaux de polymères formés sont donc beaucoup plus ramifiés et denses et de morphologie sphérique.

Dans les premiers instants du processus d'hydrolyse-condensation, les petits oligomères ne sont pas encore visible au niveau macroscopique (dimensions typiquement inférieures à 10 nm). Ils sont en suspension dans un milieu liquide et le système est alors appelé «sol». Puis, au cours de la croissance, ces objets atteignent une taille critique pour laquelle ils se retrouvent quasiment au contact de leurs plus proches voisins, cette situation correspondant au «point de gel». Au-delà de cette limite, les réactions de polycondensation peuvent se produire entre deux objets initialement distincts. Comme le phénomène se passe simultanément et de manière isotrope, on obtient un matériau tridimensionnel, gonflé par le solvant et le reste des réactifs, à l'échelle du réacteur : on parle alors de «gel».

La morphologie et la cinétique de croissance des matériaux formés dépendent de la compétition entre les réactions d'hydrolyse et de condensation, elles-mêmes intimement liées aux conditions de synthèse, comme les caractéristiques physico-chimiques des précurseurs (caractère électrophile du métal), la force ionique et la nature du catalyseur.

- **Méthode de Stöber**

Les premiers travaux concernant la synthèse de silice colloïdale sont l'œuvre de Kolbe en 1956 [71]. Ils suscitent un grand intérêt chez Stöber qui publie en 1968 une méthode pour synthétiser des sphères colloïdales de silice, appelée par la suite méthode «Stöber». La procédure consiste en l'hydrolyse-condensation d'un précurseur alkoxysilane (tétraéthoxysilane (TEOS)) dans un mélange d'eau, d'alcool (éthanol) et catalysé en milieu basique grâce à l'ajout d'ammoniac.

Plusieurs modèles sur la formation et la croissance des particules ont été suggérés. Bogush et al [72] ont proposé un mécanisme dans lequel la taille des objets colloïdaux est contrôlée par l'agrégation de petites particules de quelques nanomètres, formées tout au long de la réaction. Matsoukas et al [73] ont conclu que la nucléation de particules est

le résultat d'une réaction entre deux monomères hydrolysés. Le mécanisme exact de la croissance des particules de silice est toujours à ce jour une source de débat.

De nombreux travaux ont étudié l'influence de variables réactionnelles sur la taille finale des objets, comme la nature du solvant [74], la nature du précurseur, la température de réaction [75] ou les concentrations en eau, ammoniacque et précurseurs [76]. Dans le but d'élargir la gamme de taille des particules tout en améliorant leur monodispersité, un procédé par addition continue d'une solution de précurseur [77] et un procédé dit ensemencé ont été mis au point.

Comme son nom l'indique, le premier procédé consiste à ajouter continuellement le précurseur dans le milieu hydro alcoolique. L'avantage principal de cette technique réside dans le fait qu'il est possible d'obtenir des particules homogènes et de diamètre parfaitement défini, dans une large gamme de taille (jusqu'à 2 μm), en ne faisant varier qu'un paramètre, la vitesse d'addition du précurseur.

Le procédé ensemencé consiste à utiliser des particules préalablement synthétisées comme germes lors d'une réaction d'hydrolyse-condensation de TEOS. En tenant compte de la concentration en germes, de la surface développée par ces derniers et de la vitesse d'addition du précurseur, il est possible de favoriser la croissance des germes sans formation de nouvelles particules et ainsi obtenir des particules de grande taille avec une faible polydispersité.

Le procédé de Stöber est une modification de celui utilisé par G. Kolbe pour préparer des particules de silice. Pour mettre ce procédé au point, Stöber et son équipe réalisèrent plusieurs séries de réactions dans lesquelles ils firent varier différents paramètres dans le but de déterminer ceux qui influencent la forme et la taille des particules de silice. Ils firent varier les concentrations des différents réactifs et ils utilisèrent plusieurs alcoxydes de silicium, différents alcools primaires et des mélanges d'alcools primaires. Ce procédé permettant de synthétiser des particules sphériques, bien définies, non agglomérées, de diamètre entre 50 et 800 nm et une surface spécifique de 100 m^2/g , ce qui augmente le nombre groupements hydroxyles sur la surface favorisant l'étape de silanisation.

Au cours de ce procédé, la croissance des particules de silice se fait de la manière suivante [78]. Aussitôt après le mélange des réactifs, il se forme des germes de silice. Ces germes s'agrègent entre eux pour donner des particules de plus en plus grosses. Au fur et à mesure que la taille moyenne des particules augmente dans le milieu réactionnel, l'agrégation des particules devient sélective. C'est à dire que les grosses particules cessent de s'agréger entre elles et s'agrègent par contre avec des particules plus petites ou avec des germes de silice nouvellement formés. Ces agrégations sont favorisées par des interactions de type van der Waals. Pendant toute la phase de croissance, ce mécanisme ne se dégrade pas de façon dramatique. Grâce à ce mécanisme de croissance, ce procédé se caractérise par la diminution de la distribution de tailles des particules de silice avec l'augmentation de la taille moyenne de celles-ci.

Les différentes études faites sur la préparation des suspensions colloïdales de silice indiquent que les facteurs influençant la taille finale des particules de silice sont [59,60] : la concentration de TEOS, la concentration de l'eau et la concentration de l'ammoniaque. En 1987, Tan et al [79] étudient l'effet du paramètre température sur la production de particules de silice, paramètre non abordé par Stöber et al qui réalisent toutes leurs expériences à la température ambiante. Les résultats de Tan et al montrent que la température est un paramètre pertinent pour contrôler la vitesse de formation et la taille final des particules obtenus.

D'autres études ont permis aussi de déterminer que la distribution de tailles de la suspension colloïdale dépend : de la taille moyenne finale des nanoparticules et de la concentration du TEOS. L'effet de la taille finale des nanoparticules de silice sur leur distribution est lié au mécanisme même de formation de ces particules. En effet, au cours de ce mécanisme les germes s'agrègent entre eux pour donner des particules de plus en plus grosses. Au fur et à mesure qu'augmente la taille moyenne des particules dans le milieu réactionnel, les grosses particules cessent de s'agréger entre elles et s'agrègent par contre avec des particules plus petites ou avec des germes de silice nouvellement formés. Cela fait que la distribution de tailles de la suspension colloïdale diminue quand la taille de particules formées augmente.

Stöber et son équipe remarquèrent également que l'obtention de particules sphériques de silice dépendait de l'ammoniaque utilisée comme catalyseur. Ce constat les amena à émettre l'hypothèse selon laquelle l'ammoniaque influence apparemment la morphologie des particules et permet d'obtenir des particules sphériques.

2.6.1.3 Chimie de surface de la silice colloïdale

La surface de la silice colloïdale est essentiellement constituée de silanols. Elle présente une grande réactivité avec une densité en sites SiOH variable, le plus souvent entre 3 et 5 par nm². Les silanols présents à la surface de la silice lui confèrent des propriétés d'adsorption tout à fait particulières, notamment avec des composés pouvant créer des liaisons hydrogènes. Ces silanols seront source d'interactions avec la matrice. Cependant ces interactions ne sont pas suffisamment fortes pour éviter la décohésion de la matrice au cours la déformation. D'où la nécessité d'effectuer une modification chimique de surface sur la silice via les silanols, générant des molécules pouvant interagir plus fortement avec la matrice à l'interface.

2.6.2 La silanisation

La réaction de silanisation a été développée par E.P. Plueddeman [80]. Elle est largement utilisée comme par exemple pour la séparation de composés en chromatographie, pour rendre une surface hydrophobe ou pour fixer sur une surface des molécules ayant des propriétés spécifiques. La silanisation, appelée encore greffage moléculaire, est une méthode de traitement chimique faisant intervenir des organosilanes mono ou multifonctionnels dont une des fonctions est capable de créer une liaison chimique avec le groupement hydroxyle du support silicique.



X représente la fonction permettant de créer la liaison covalente et R une chaîne aliphatique de longueur variable qui confère le caractère hydrophobe à la surface du matériau solide traité [81]. Ainsi, il a été démontré que l'hydrophobie obtenue varie

selon la nature du silane utilisé, le nombre et la longueur de la chaîne aliphatique et la réactivité des groupements fonctionnels (halogène ou alkoxy). Elle dépend notamment du protocole expérimental et de la nature de la surface à traiter [82].

Au cours de la silanisation, les organosilanes sont adsorbés sur la surface hydratée. Les groupements X (halogènes, alkoxy) sont alors hydrolysés. Ensuite, les différentes fonctions hydroxyles se lient entre elles par liaisons hydrogènes, pour donner après condensation, un réseau tridimensionnel lié à la surface de la silice par l'intermédiaire de fonctions siloxanes.

Trois types d'organosilanes peuvent être utilisés : mono-, di- et trifonctionnels qui possèdent respectivement un, deux et trois groupements fonctionnels pouvant réagir avec les silanols présents sur la surface de la silice. Les organosilanes monofonctionnels présentent l'avantage de ne se greffer que sous la forme d'une monocouche. Cependant, leur réactivité est faible et ne permet pas d'obtenir des couches denses. Les silanes di- et trifonctionnels sont plus réactifs. Par contre, ils peuvent se polymériser en solution avant le greffage à la surface, ce qui peut générer la formation de multicouches où l'accessibilité aux fonctions réactives devient plus limitée. Ce phénomène est considérablement réduit lorsque les silanes sont utilisés en milieu organique. Pour optimiser la réaction de silanisation, il est également nécessaire de prendre en compte différents paramètres tels que la température [83], le temps de greffage, la concentration et la nature de l'organosilane en solution ou le type de solvant [84].

Les organosilanes présentent deux types de réactivité :

- Une possibilité de réaction intermoléculaire, appelée homocondensation et aboutissant à la formation d'une liaison Si-O-Si (Figure 2.21). Cette réaction est amorcée et catalysée par l'eau. Ainsi, une très petite quantité d'eau peut permettre de former un silanol qui forme alors facilement un polysiloxane, c'est-à-dire une chaîne Si-O-Si.

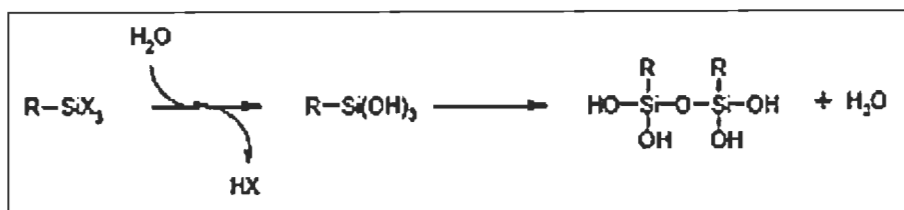


Figure 2.21 Réaction d'homocondensation

- Une possibilité de réaction de couplage avec un métal (M-OH) pour former une liaison M-O-Si. Cette réaction est appelée hétérocondensation.



Cette réaction génère un composé HX (X = Cl, OEt, OMe ou OH) qui peut ralentir ou gêner le bon déroulement de la synthèse en s'adsorbant ou en dégradant le substrat. Par exemple, pour HCl, la forte acidité de ce composé peut attaquer les liaisons Si-O-M tandis que dans le cas de H₂O, l'eau va favoriser l'homocondensation au détriment des hétérocondensations.

D'après la littérature, les solvants qui ont été appliqués pour la silanisation de matériaux sont : les solvants organiques anhydres et les solutions aqueuses. La présence de molécules d'eau joue un rôle crucial dans le mécanisme de réaction des organosilanes avec une surface d'oxyde [85]. Ainsi, pour obtenir une monocouche bien dense, il faut doser finement la quantité d'eau physisorbée en asséchant le matériau sans totalement le déshydrater et en utilisant des solvants anhydres. Toutefois, la nature et le nombre de fonctions hydrolysables jouent un rôle important de même que le pH, la concentration des silanes, la température et la nature du solvant.

2.6.2.1 Réaction en milieu aqueux

Dans un solvant aqueux, les organosilanes s'adsorbent sur la surface hydratée de la silice, ce qui entraîne l'hydrolyse des groupements facilement hydrolysables X, portés par l'atome de silicium (Figure 2.22). Puis, dans le cas des organosilanes

multifonctionnels, les molécules subissent une condensation entre elles et/ou à la surface de la silice par la création de ponts hydrogènes entre les groupements hydroxyles. La condensation des silanols provoque la formation d'un réseau de molécules lié à la surface. Puisque les molécules greffées sont polymérisées horizontalement et verticalement. Un réseau tridimensionnel de polymères des organosilanes est alors formé sur la surface du matériau.

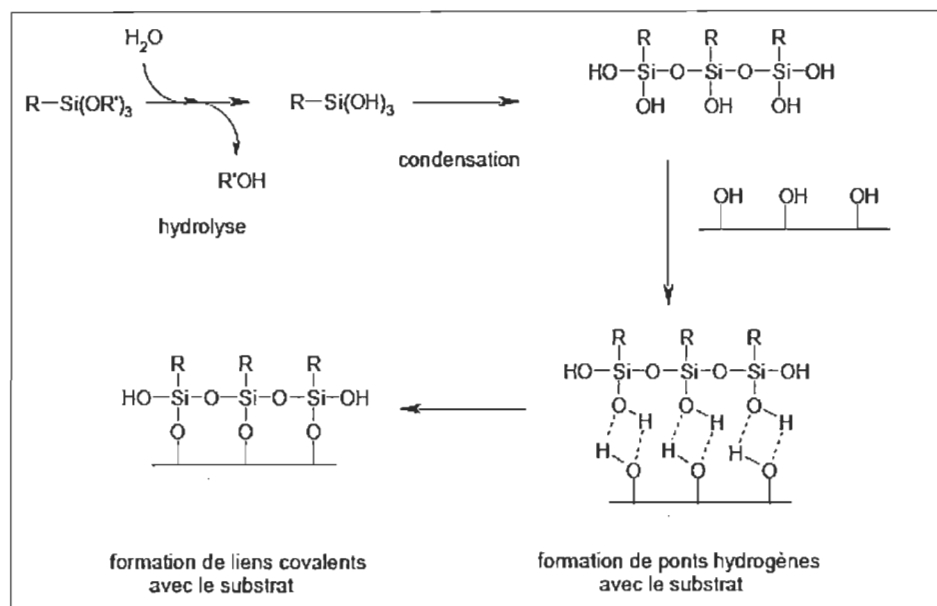


Figure 2.22 Représentation du mécanisme de greffage en présence d'eau

2.6.2.2 Réaction avec un solvant anhydre

La modification d'une surface par des organosilanes peut être réalisée dans des conditions anhydres. L'hydrolyse provoquée par les molécules d'eau présentes à la surface du matériau ou par l'eau rajoutée au milieu de silanisation comme dans les méthodologies de silanisation en milieu aqueux est empêchée.

Deux mécanismes de réaction de silanisation ont été proposés. Dans le premier mécanisme, la liaison chimique entre des organosilanes en solution et la surface se produit par hétérocondensation entre un groupement hydrolysable de l'organosilane et

un groupe hydroxyle de la surface. Le second mécanisme fait appel au groupe terminal du silane. Dans l'exemple de l'APTES, la fonction amine continue dans la chaîne organique peut être un catalyseur (Figure 2.23) [86]. La réaction subit une auto-catalyse et la condensation est directe, même si les conditions sont complètement anhydres et si le matériau n'a pas d'eau adsorbée à sa surface. Un groupe terminal trop hydrophile peut réduire la qualité de la monocouche en s'adsorbant à la surface du matériau, bloquant ainsi un site fonctionnel [87]. Ce problème peut être évité par l'utilisation de organosilanes dont le groupe terminal est protégé [88].

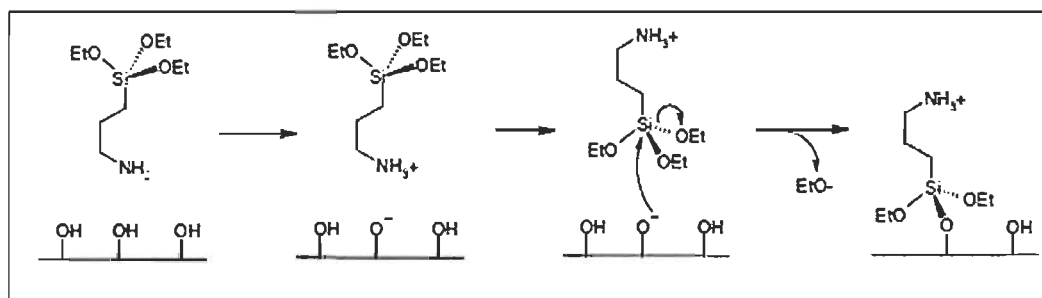


Figure 2.23 Réaction entre une molécule d'APTES et la surface dans un solvant anhydre.

2.6.3 Greffage d'un polymère cationique

La chimisorption des chaînes de polymères apparaît comme une approche des plus prometteuses pour la synthèse de composites. En se référant à la littérature [89], l'immobilisation d'un polymère sur un support peut se faire soit par «physisorption», soit par greffage de manière covalente de polymère sur le support («Graft to» et «Graft from» [90] (Figure 2.24).

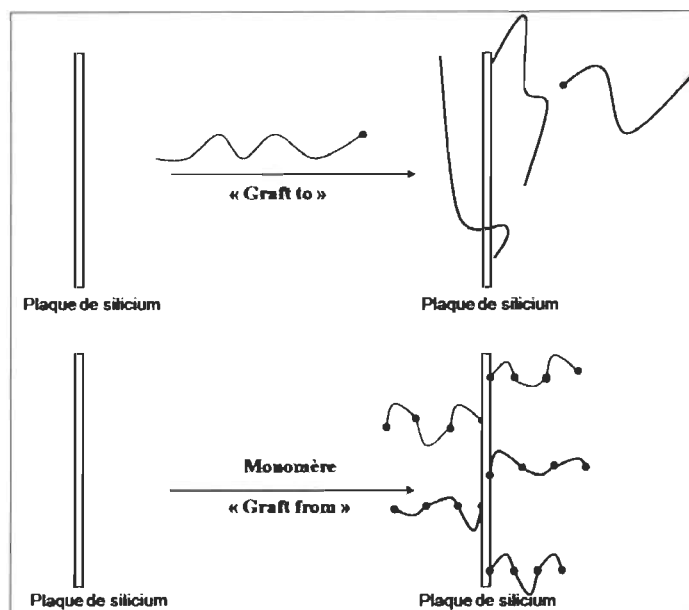


Figure 2.24 Mécanismes de «graft to» et « graft from»

2.6.3.1 Greffage par physisorption

Au cours de la physisorption, des appariements de charges, des interactions van der Waals ou des liaisons hydrogènes sont créés entre le polymère et la surface du support. La physisorption est un phénomène réversible. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans l'instabilité thermique et chimique du système due aux faibles interactions entre le polymère et le support mais également dans le mauvais contrôle de la densité de greffage. Cette méthode de greffage n'est pas la plus utilisée pour greffer des polymères.

2.6.3.2 Technique «Graft to»

Les premiers travaux relatifs à cette technique datent des années 1970. La technique «Graft to» consiste à greffer sur le support un polymère possédant une fonction chimique réactive en extrémité de chaîne. Elle permet d'obtenir une meilleure résistance thermique et chimique en raison de la création d'une liaison covalente entre le polymère et le support. Toutefois, seule une faible quantité de polymère peut être immobilisée sur une surface [91]. En effet, au fur et à mesure que les chaînes de polymère sont greffées à

la surface du support, les autres chaînes doivent diffuser à travers les couches déjà formées pour accéder aux autres sites réactionnels libres du support. Cette méthode est intéressante car il est possible de contrôler la longueur des chaînes de polymères greffés à la surface du support. Toutefois, le problème récurrent de la technique «Graft to» se situe au niveau des faibles taux de greffage qui sont de l'ordre de quelques milligrammes par m^2 . En fait, lorsque le recouvrement de la surface par les chaînes de polymère devient significatif, la concentration de polymères à l'interface est plus importante qu'en solution. Cette augmentation du gradient de concentration limite l'approche des chaînes à la surface du substrat et est donc de plus en plus défavorisée jusqu'à ce que plus aucune chaîne ne puisse avoir accès à la surface. Ainsi pour limiter les problèmes de diffusion, les polymères utilisés dans ce procédé ont des masses molaires de l'ordre de quelques dizaines de milliers de g/mol. Pour pallier à cet inconvénient, la méthode «Graft from» constitue une méthode alternative envisageable.

2.6.3.3 Technique «Graft from»

L'originalité de cette approche réside dans l'amorçage de la polymérisation via des groupements fonctionnels appropriés introduits à la surface du support. En d'autres termes, son principe repose sur l'utilisation d'amorceurs supportés. La fonctionnalisation de la surface constitue l'étape primordiale de ce procédé. La restriction de mobilité des sites amorceurs qu'engendre le greffage induit une diminution de leur accessibilité, provoquant une diffusion limitée, pouvant affecter le processus général de polymérisation et par conséquent, les densités de greffage. Néanmoins, cela est contrebalancé par la diffusion des monomères nettement moins limitative stériquement que celle des macromolécules. Cette technique présente une densité de greffage supérieure à celle du «Graft to» et un recouvrement de surface plus homogène. D'après la littérature, il existe plusieurs types de polymérisation tels que : la polymérisation cationique, la polymérisation radicalaire classique et la polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP, RAFT, NMP, ROMP) [92]. Parmi les polymérisations menées sur supports solides, la polymérisation radicalaire contrôlée permet la synthèse de chaînes

relativement homogène en taille. La distribution de la taille est définie par l'indice de polymérisation.

$$\text{Degré de polymérisation} = \frac{M_n}{M_0} \quad \text{Équation 2.5}$$

où

M_n Poids moléculaire moyenne du polymère

M_0 Poids moléculaire du monomère

- Polymérisation radicalaire contrôlée

Classiquement, une polymérisation radicalaire présente trois étapes principales : l'amorçage (activation de l'amorceur et création du radical M°), la propagation (insertion des monomères) et la terminaison (désactivation des radicaux par recombinaison ou dismutation) qui possèdent chacune une vitesse qui leur est propre (Figure 2.25) où k_a est la constante d'amorçage, k_p celle de propagation et k_t celle de terminaison. Des réactions de transfert peuvent également se produire dans le milieu, que ce soit à l'amorceur, au solvant, au monomère ou au polymère.

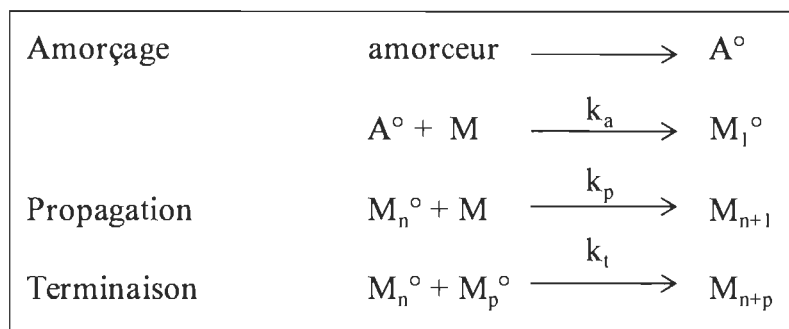


Figure 2.25 Principe de la polymérisation radicalaire

Elles vont engendrer des terminaisons de chaîne ou des défauts de structure. Dans le cas d'une polymérisation radicalaire classique, la présence de réactions de terminaison, qui sont irréversibles, a pour effet d'une part, de limiter la taille des polymères synthétisés,

mais également de conduire à une distribution large des masses molaires obtenues. C'est pourquoi, afin d'obtenir des copolymères de structure choisie, nous avons utilisé une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée. Le caractère contrôlé traduit l'absence de réactions de transfert ou de terminaison tandis que l'aspect vivant révèle que le centre actif est toujours présent en fin de réaction, permettant de réamorcer une polymérisation.

- Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes repose sur la terminaison réversible des espèces propageantes en alcoxyamine (espèces dormantes) par réaction entre un radical carboné R ou P_n^\bullet et le nitroxyde X^\bullet (Figure 2.26).

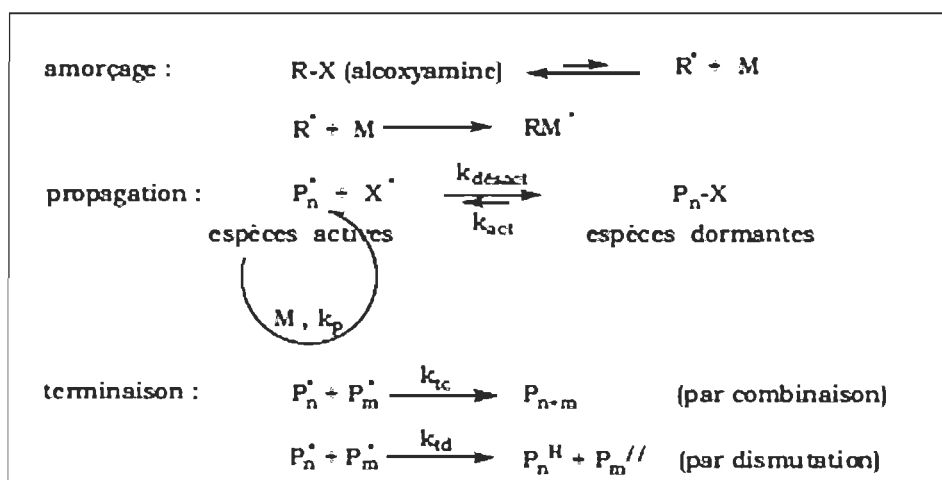


Figure 2.26 Mécanismes général de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

A des températures élevées (de 80 à 145°C selon le système utilisé), la liaison C-O des alcoxyamines formée est très labile, ce qui permet de promouvoir le processus de désactivation de ces espèces dormantes en radical propageant et en nitroxyde par rupture homolytique de la liaison C-O. Les nitroxydes sont des radicaux NO^\bullet N,N-disubstitués, stables à température ambiante. Leur stabilité est d'une part liée à la conjugaison du radical nitroxyl avec le doublet non liant de l'azote [93] (Figure 2.27).

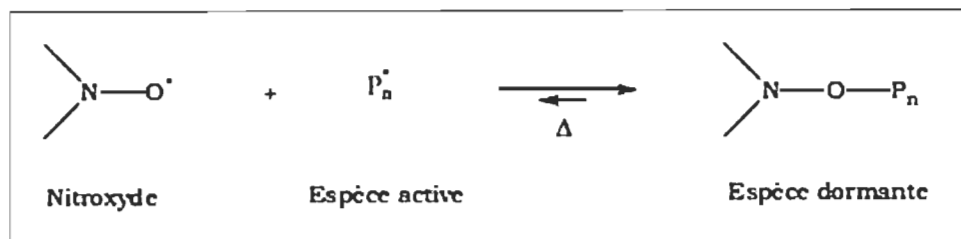


Figure 2.27 Équilibre nitroxyde-espèces propageantes/espèces dormantes

Les nitroxydes utilisés dans la polymérisation radicalaires contrôlée par les nitroxydes sont : TEMP, TIPNO, SG1 et le DPAIO [94]. Les monomère ainsi utilisé de cette polymérisation sont : Styréniqes, acryliques, styrène, acide acrylique, diméthylacrylamide [95] (Figure 2.28). L'avantage de la polymérisation NMP est la facilité de mise en œuvre mais l'extrémité de chaînes instables et très sensible aux traces d'eau.

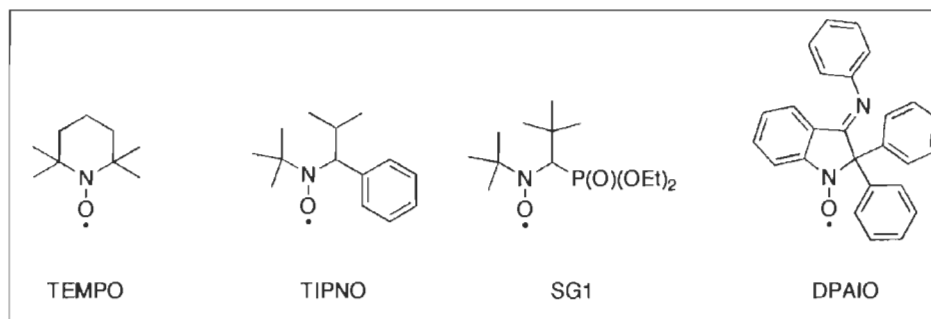


Figure 2.28 Exemples de quelques nitroxydes utilisés en NMP

- Polymérisation radicalaire par addition/fragmentation réversible (RAFT)

Cette méthode de polymérisation est basée sur le principe de transfert de chaîne dégénératif [96] assurant une faible concentration en espèce propageante vis-à-vis des espèces dormantes de manière à atteindre le contrôle de la polymérisation. C'est sur ce principe que l'équipe de Rizzardo [97] a développé la polymérisation radicalaire contrôlée par addition/fragmentation réversible. Ce type de polymérisation se déroule

toujours en présence d'un amorceur radicalaire générateur de radicaux primaires qui amorcent la polymérisation et d'un agent de transfert de chaîne (Figure 2.29).

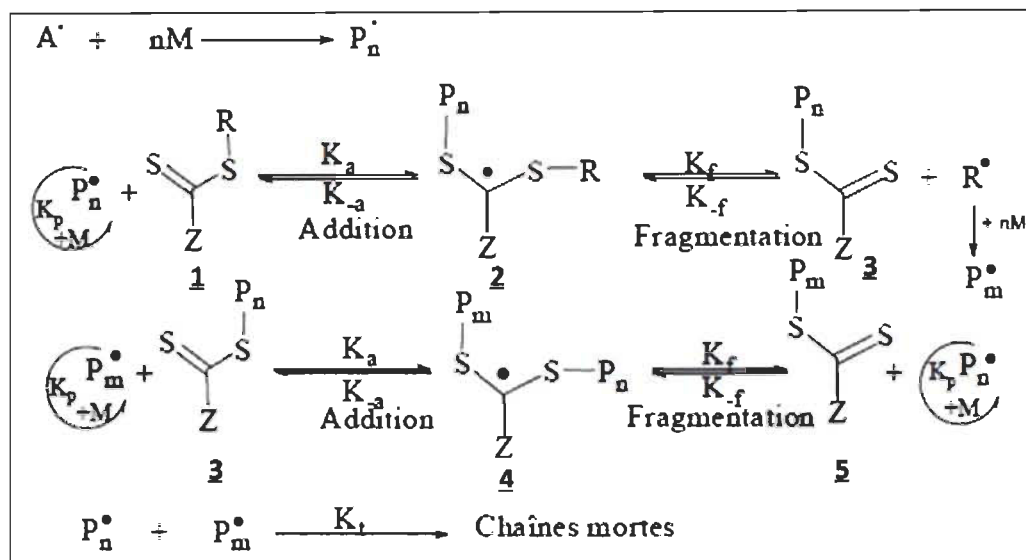


Figure 2.29 Schéma général du procédé RAFT

D'une manière générale, l'agent de transfert peut être un dithioester [98] un dithiocarbamate [99] ou bien encore un dithiocarbonate [100]. Les oligoradicaux formés à l'issue de l'étape d'amorçage vont réagir avec l'agent de transfert RAFT (noté 1) pour former le premier radical intermédiaire (noté 2). Ce radical intermédiaire peut évoluer selon deux fragmentations possible : l'une conduisent aux espèces présentes initialement et la seconde conduisent à de nouvelles espèces radicalaires R. susceptible d'amorcer la polymérisation. Ensuite, les étapes d'addition-fragmentation s'enchaînent pour établir un équilibre entre les espèces propageantes P_n , P_m . et les espèces dormantes 3 et en passant par les radicaux intermédiaires 2 et 4. Les terminaisons irréversibles par couplage de radicaux coexistent puisque de nombreuses espèces radicalaires sont présentes dans le milieu réactionnel (P_n , P_m , R , 2 et 4). Les monomères utilisés dans RAFT sont : le styrène, les acrylates, les acrylamides, les méthacrylates, les méthacrylamides, les esters de vinyne.

Lors du processus de polymérisation par RAFT, l'agent de transfert joue un rôle essentiel dans l'obtention d'un bon contrôle de la polymérisation. Comme la NMP, la polymérisation par RAFT est très simple à mettre en œuvre. Cependant, il n'existe pas d'agent de transfert universel et la plupart de ces agents ne sont pas commerciaux. Un autre inconvénient de la polymérisation par RAFT est la présence d'une extrémité soufrée, qui peut poser problème en termes de toxicité.

Parmi les différentes méthodes de polymérisation radicalaire vivante nous avons choisi de travailler par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes ou ATRP qui a l'avantage d'être contrôlée et vivante et l'extrémité de chaînes stable en comparaison avec le NMP et RAFT. L'ATRP a été développée suivant les travaux de Kharasch [101] sur l'ATRA (Atom Transfer radical addition) permettant l'addition d'un halogénure organique sur un alcène en présence d'un catalyseur métallique complexe. En 1995, les groupes de recherche Matyjaszewsky [102] et Sawamoto [103] ont publié les premiers travaux sur l'ATRP. Ils ont démontré qu'avec l'ATRP, les chaînes sont générées à la même vitesse, ce qui conduit à un indice de polymolécularité faible. Un aspect clé de l'ATRP est donc l'équilibre dynamique entre les espèces dormantes (RX ou RMX) et les espèces actives (R° ou RM°) (Figure 2.30).

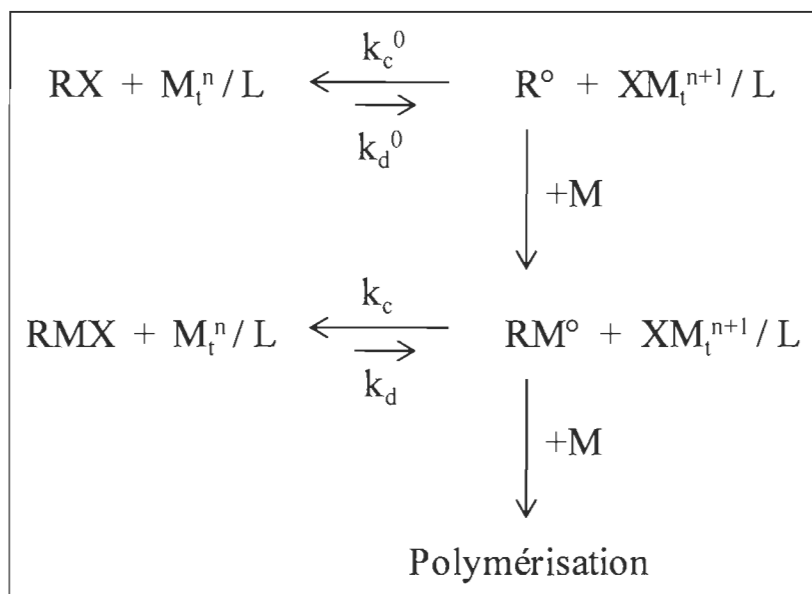


Figure 2.30 Principe de l'ATRP

L'équilibre permet une concentration faible en radicaux par rapport au nombre total de chaînes en croissance, la durée de vie des chaînes est alors de quelques heures contre moins d'une seconde en polymérisation classique. La concentration en chaînes dormantes est alors 10⁶ fois plus importante que celle en chaînes actives. Ceci permet une croissance quasi-uniforme de toutes les chaînes et un nombre négligeable de terminaisons irréversible par recombinaison de radicaux, conférant son caractère contrôlé à cette technique. Le composé métallique M_t^n soustrait l'halogène ($X = Cl$ ou Br) de l'amorceur RX pour former l'espèce oxydée $X-M_t^{n+1}$ et le radical R^\bullet . Ce dernier réagit ensuite avec la double liaison du monomère M pour former l'espèce intermédiaire RM^\bullet qui donne RMX par réaction avec le composé oxydé $X-M_t^{n+1}$. La forme réduite M_t^n est donc régénérée par le processus et peut participer à un nouveau cycle redox d'addition du monomère (processus catalytique). Le ligand L , associé à l'activateur M_t^n pour former un complexe, modifie cet équilibre et peut changer la solubilité de ce complexe catalyseur suivant sa nature. Un système ATRP est caractérisé par la proportion de chacun des constituants : amorceur/métal/ligand/double liaison ($RX/M_t^n/L/M$), le pourcentage de solvant et la température. Le choix de l'amorceur, du métal, du ligand, du solvant et de la température sont les paramètres importants :

1) Amorçage

Une grande variété d'amorceurs, tels que le bromure et chlorure d'alkyle, sont utilisés en ATRP. Des amorceurs multifonctionnels permettent une croissance de chaînes dans plusieurs directions. La nature de l'amorceur ainsi que sa concentration sont des facteurs clés d'une ATRP. Si l'amorçage est rapide et que les réactions de terminaison et de transfert sont négligeables alors le nombre de chaînes en croissance sera quasiment égal à la concentration initiale en amorceur.

2) Choix du métal

Les premiers travaux sur ce type de polymérisation ont été rapportés par Sawamoto et reposent sur l'utilisation des complexes de ruthénium (II) et de fer. Les travaux de Matyjaszewski ont également démontré que les complexes de cuivre (I) étaient peu cher

et permet la polymérisation de plusieurs monomères et également d'excellents agents de contrôle. Cependant ce type de polymérisation peut être contrôlé par tous les métaux de transition capable d'exister aux degrés d'oxydation n et $n+1$, si la forme réduite du complexe métallique est plus stable que sa forme oxydée afin de déplacer l'équilibre dynamique vers la formation de l'espèce dormante.

3) *Choix du ligand*

Les ligands L portés par le métal ont une importance capitale dans le contrôle de la polymérisation. D'une part, ils permettent de bien solubiliser le complexe métallique dans le solvant mais également d'ajuster le potentiel redox du métal pour obtenir la réactivité appropriée à la réaction de polymérisation. Les ligands azotés sont utilisés dans les systèmes faisant appel au cuivre ou au fer. Mais des ligands à base de soufre, d'oxygène ou des ligands phosphorés sont également utilisés. Les ligands phosphorés sont par exemple utilisés avec du ruthénium, [104] du fer [105]. Néanmoins, ces ligands sont moins efficaces que les ligands azotés. La Figure 2.31 reprend les ligands azotés les plus couramment utilisés.

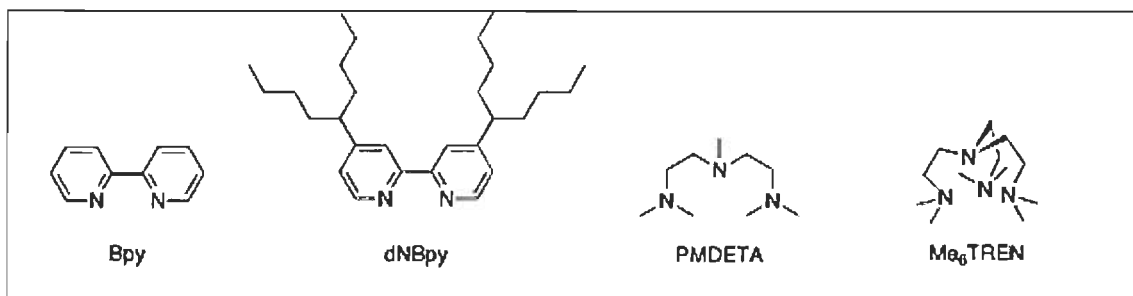


Figure 2.31 Principaux ligands azotés utilisés en ATRP

4) *Choix du solvant*

Un solvant est parfois nécessaire, tout particulièrement quand le polymère est insoluble dans son monomère. Plusieurs facteurs affectent le choix du solvant, il doit être inerte au transfert de chaînes, ne doit pas empoisonner le catalyseur, et ne doit pas provoquer de

réactions parasites. L'ATRP utilise les solvants polaires (eau) qui aident mieux à solubiliser le complexe métallique.

5) La température

La température optimale dépend du système étudié (monomère, stabilité du catalyseur). La vitesse de polymérisation augmente avec la température mais les réactions secondaires aussi. Le complexe catalytique se solubilise mieux quand on augmente la température mais il peut aussi bien se dégrader si la température est trop élevée [106]. Il faut donc trouver le meilleur compromis pour un meilleur contrôle (en général 60°-100°C).

L'ATRP est une technique de choix car elle permet de polymériser de manière contrôlée de nombreux monomères. L'extrémité halogénée des chaînes permet non seulement la synthèse de copolymères, mais également la fonctionnalisation des chaînes par des réactions de couplage. Les fonctions terminales sont également stables en température, ce qui représente un avantage par rapport à la NMP. La plupart des amorceurs, ligands et sels de métaux sont commerciaux, ce qui facilite grandement leur utilisation. Néanmoins, le principal inconvénient de l'ATRP est justement l'utilisation du couple sel métallique/ligand. En effet, un des soucis majeurs est l'élimination après polymérisation du système catalytique, indispensable pour l'utilisation du polymère dans de nombreuses applications. Cette opération nécessite une étape de purification post-polymérisation.

Il existe un grand nombre de méthodes décrites dans la littérature permettant d'éliminer le catalyseur et le ligand en fin de polymérisation [107]. Ces méthodes vont de l'extraction aux cycles de précipitation [108] en passant par l'utilisation de résines échangeuses d'ions [109]. Néanmoins, ces méthodes ne sont pas toujours efficaces à 100% et difficilement applicables sur le plan industriel.

2.7 L'adsorption

2.7.1 Mécanismes

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [110]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

1) Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La chaleur d'adsorption dans ce type d'adsorption est relativement élevée et comprise entre 20 et 200 kJ/mole [111]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

2) Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles-dipôle, liaison hydrogène ou van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure 2.32 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se

trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [112].

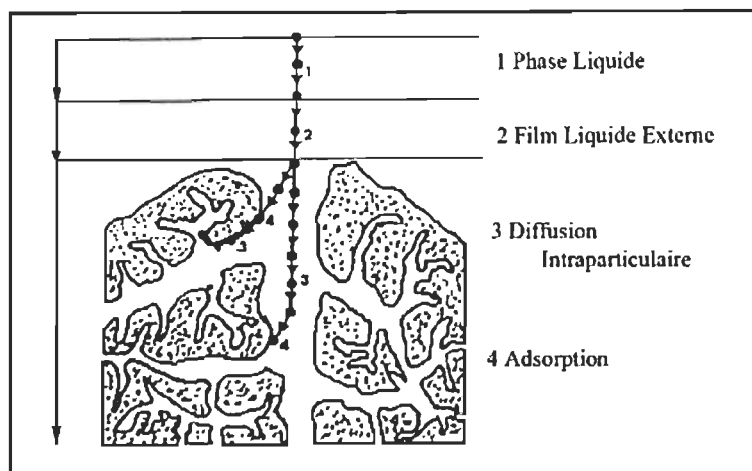


Figure 2.32 Adsorption sur un matériau microporeux.

Avant l'adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

2.7.2 Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S

(Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La Figure 2.33 illustre la forme de chaque type d'isothermes [113].

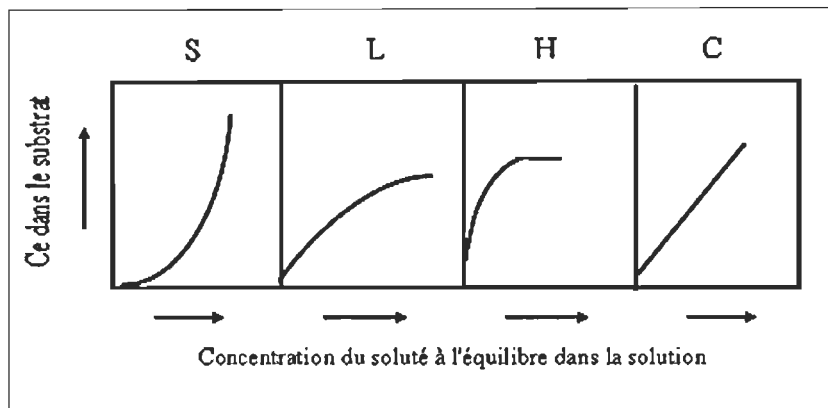


Figure 2.33 Classification des isothermes d'adsorption

- **Classe S** : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Classe L** : Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Classe H** : Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indiquant une haute affinité, ce qui signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Classe C** : La première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

2.7.2.1 Modèle d'adsorption de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Équation 2.6}$$

où

q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre

K_L : Le coefficient de Langmuir, est égal au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption

C_e : La concentration de la solution à l'équilibre

2.7.2.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. L'isotherme de Freundlich décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad \text{Équation 2.7}$$

où q_e est la quantité adsorbée et C_e la concentration à l'équilibre; K_F et nF sont deux coefficients de Freundlich. K_F dépend du nombre total de sites d'adsorption et nF est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption. L'application de cette formulation se fait en prenant le logarithme de l'équation :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + nF \text{ Log } C_e \quad \text{Équation 2.8}$$

En traçant $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$, on obtient une droite de pente nF et d'ordonnée à l'origine $\text{Log } K_F$.

2.7.2.3 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K \frac{C}{C_0}}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (k-1) \left(\frac{C}{C_0}\right)\right]} \quad \text{Équation 2.9}$$

où

C : Concentration au temps t

C_0 : Concentration initiale (mg/l)

q : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g)

q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g)

2.7.2.4 Isotherme de Langmuir-Freundlich

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes [114]. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = Q_0 \left(\frac{(KC_e)^n}{1 + (KC_e)^n} \right) \quad \text{Équation 2.10}$$

où K, Q_0 et n sont les coefficients de Langmuir-Freundlich.

2.7.2.5 Isotherme de Tóth

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites. L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similairement à l'isotherme de BET qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir [115]. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = \frac{K_T C_e}{\left[\alpha_T + C_e^T \right]^{1/T}} \quad \text{Équation 2.11}$$

où K_T et α_T sont les coefficients de Tóth reliés respectivement à l'adsorption maximale et au potentiel adsorbant, tandis que T caractérise l'hétérogénéité de l'adsorbant.

Dans notre étude, le modèle de Langmuir est le plus convenable, car on a une adsorption en monocouche sur une surface homogène. De plus après un certain temps d'adsorption, on atteint la saturation de la surface.

Dans notre cas, le modèle de Langmuir qui est le plus convenable, car on a une adsorption en monocouche sur une surface homogène. De plus après un certain temps d'adsorption, on atteint la saturation de la surface.

2.7.3 Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. L'interprétation dépend de la nature du système étudié.

Une représentation simple peut se faire par trois systèmes modèles.

- Système 1

Ce système correspond à une suspension d'un matériau solide non poreux dans une solution contenant un soluté. Si la solution est agitée mécaniquement, on peut admettre que les molécules de soluté se trouvent très rapidement au voisinage de la surface à proximité des sites d'adsorption. La vitesse de la réaction d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire des particules. Dans ce cas, l'adsorption est très rapide et peut être considérée comme instantanée.

- Système 2

Il représente une suspension mais avec des particules poreuses. Dans ce type de système, même avec une agitation mécanique, les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. Les surfaces situées à la périphérie des particules sont directement comme le cas du système 1, contrairement aux surfaces des parois des pores qui ne sont accessibles que par la diffusion des molécules. Alors la vitesse dépend de l'adsorption particule-solide et de la diffusion dans les pores intra particulaires.

- Système 3

Ce système est un exemple des milieux poreux structurés. Il contient deux phases liquides, l'une immobile dans les micropores et l'autre mobile dans les mésopores et macropores. La diffusion dans les macropores n'est pas influencée par la surface de l'adsorbant, alors que la diffusion dans les micropores, se produit sous l'influence de la

surface. Différents modèles sont disponibles pour décrire les cinétiques d'adsorption. Le modèle réversible du premier ordre et le modèle de la cinétique du deuxième ordre.

Modèle réversible du premier ordre :

Dans ce modèle la vitesse de l'adsorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La loi de vitesse s'écrit :

$$dq_t = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{Équation 2.12}$$

où K_1 est la constante de vitesse du premier ordre

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303} \right) t \quad \text{Équation 2.13}$$

Modèle de la cinétique du deuxième ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Équation 2.14}$$

Où K_2 est la constante de vitesse du premier ordre.

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad \text{Équation 2.15}$$

Les deux équations sont surtout applicables à l'adsorption sur des surfaces non poreuse. Le modèle réversible du premier ordre sera le plus applicable pour expliquer la cinétique d'adsorption dans notre cas. L'importance de la cinétique d'adsorption, c'est qu'à partir de la courbe on pourra conclure à la saturation de l'adsorbant ainsi que l'efficacité ou la capacité de l'adsorption (rapide ou lente).

Les principales contraintes qui pourraient affecter les mécanismes mise en jeu dans ce procédé d'adsorption sont :

- Nombre des sites actifs sur la surface de l'adsorbant
- Surface spécifique de l'adsorbant
- Température
- Caractéristique de l'adsorbant (taille, porosité.....)
- Variation de pH
- Temps de contact

2.8 Régénération

Une fois tous les sites d'adsorption remplis, le support est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le support ne pourra plus jouer son rôle. Il faut donc changer le support adsorbant saturé qui est devenu inefficace ou le rendre dans un état vierge pour une nouvelle application. La régénération appelé aussi réactivation consiste à résorber et/ ou à détruire les molécules captées par le support. Dans notre cas, la régénération sera effectuée dans la colonne ascensionnelle adjacente du lit fluidisé (Figure 2.9). En général, il existe plusieurs procédé pour régénérer des supports saturés tels que : biologique, chimique et par des ultrasons. Dans notre étude, on choisira la régénération la plus adaptable à notre procédé.

2.8.1 Régénération biologique

Le principe de cette régénération consiste à sélectionner une souche de microorganisme contenant l'enzyme adaptée au contaminant concerné (PGA). De plus, les conditions

environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. Cette méthode de régénération ne sera pas applicable dans notre cas parce que la colonne ascensionnelle adjacente du lit fluidisé où s'effectuera la régénération n'est pas bien équipée pour les réactions biologiques.

2.8.2 Régénération par des ultrasons

Elle favorise la désorption des particules sur la surface par l'augmentation de la fréquence à une basse température [116]. Cette méthode de régénération peut faire la désorption de toutes les molécules présentes sur la surface et rendre le support vierge inefficace pour faire une nouvelle adsorption. Cette méthode pourra être applicable dans notre cas si la colonne sera bien équipée par des systèmes ultrasoniques contrôlés.

2.8.3 Régénération chimique

Elle peut s'effectuer soit par un solvant approprié favorisant la dissolution du contaminant modèle (PGA) ou par des résines échangeuse d'ions [117]. Un échange d'ions est un procédé par lequel les ions contenus dans une solution sont éliminés pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge électrique. Le procédé d'échange d'ions peut donc être défini comme un échange réversible d'ions, entre un solide et un liquide, échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide, appelé résine. La régénération chimique par un solvant approprié sera la plus favorable dans notre procédé d'adsorption que les résines échangeuses d'ions parce que ces derniers vont faire juste le changement de PGA par un contre ion, alors les supports seront moins efficace pour faire une nouvelle adsorption. Après la régénération chimique par un solvant, les supports seront envoyées à un séparateur liquide-solide et de renvoyées au lit fluidisé pour une nouvelle adsorption.

Chapitre 3 - Méthodologie

3.1 Matériels

3.1.1 Type du support

Les supports solides qui seront modifiés pour l'adsorption des contaminants modèles de l'eau blanche dans le lit fluidisé sont des plaques de silicium provenant de la compagnie Américaine « University Wafer, Boston ».

3.1.2 Produits chimiques

Les Tableaux 3.1 et 3.2 rassemblent tous les produits chimiques et les solvants utilisés, leur provenance, leur formule brute ainsi que leur degré de pureté.

Tableau 3.1 Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Acide sulfurique	H_2SO_4	Fisher Scientifique	99,99
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Sigma-Aldrich	33
Tétraorthosilicate (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	Sigma-Aldrich	99,99
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	Fisher Scientifique	99,99
3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	$H_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	Sigma-Aldrich	> 98
p-aminophenyltriméthoxysilane (APHS)	$C_9H_{15}NO_3Si$	Gelest Inc	99
3-[2-(2-aminoéthylamino)éthylamino]propyltriéthoxysilane] (APS)	$C_{10}H_{27}N_3O_3Si$	Sigma-Aldrich	99
Chlorure de N-triméthyléthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium (TMAC)	$C_9H_{24}NO_3SiCl$	Gelest Co	99
Chlorure de diméthyltétradécyl(3-triméthoxysilpropyl) ammonium (TDDMAC)	$C_{22}H_{50}NO_3SiCl$	Gelest Co	99
Chlorure de diméthylétoadécyl (3-triméthoxysilylpropyl) ammonium (ODDMAC)	$C_{26}H_{58}NO_3SiCl$	Gelest Co	99
Chlorure de [2- méthacryloyloxy éthyl]-triméthyl ammonium (MeDMA)	$C_8H_{17}NO_2Cl$	Sigma-Aldrich	75
Bromure de 2-bromoisobutyryle	$C_4H_6OBr_2$	Sigma-Aldrich	98
2,2' bipyridine	$(C_5H_4N)-(C_5H_4N)$	Sigma-Aldrich	99
Bromure de cuivre	$CuBr$	Sigma-Aldrich	99,99
Acide polygalacturonique (PGA)	$(C_6H_8O_6)_n$	Sigma-Aldrich	> 91

Tableau 3.2 Caractéristiques des solvants utilisés

Solvant	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Triéthylaluminium	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Sigma-Aldrich	93
Éthanol anhydre	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich	> 99,8
Toluène anhydre	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich	> 99,8
Tétrahydrofurane	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Sigma-Aldrich	> 95,9
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	Sigma-Aldrich	> 95,5

3.2 Techniques de caractérisation

3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Le MEB permet de déterminer la morphologie du dépôt de la silice colloïdale, la taille des grains ainsi que leur forme et l'épaisseur des couches sur des coupes ou fractures. L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est le MEB JEOL-JSM 5500. La résolution maximale est de 3 nm à 25 kV. La tension d'accélération peut varier de 0.3 kV à 30 kV. La gamme de grossissement varie d'un facteur 12 à un facteur 300 000.

3.2.2 Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA) est basée sur la détermination, à haute résolution, de l'énergie de liaison des électrons issus des niveaux de cœur, émis par effet photoélectrique sous irradiation par un rayonnement X (Figure 3.1 a). Ces énergies de liaison varient en fonction de l'environnement chimique des

éléments photoionisés et de leur degré d'oxydation. La grande sensibilité à la surface de cette technique découle des faibles valeurs du libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans la matière (0,5 à 2,5 nm), ainsi, cette spectroscopie ne caractérise que les premières couches atomiques du matériau. Le principe de l'XPS est le suivant (Figure 3.1 b): sous l'effet d'une radiation incidente $h\nu$ du domaine des rayons X (ou UV), un atome est ionisé et émet un électron appelé photoélectron.

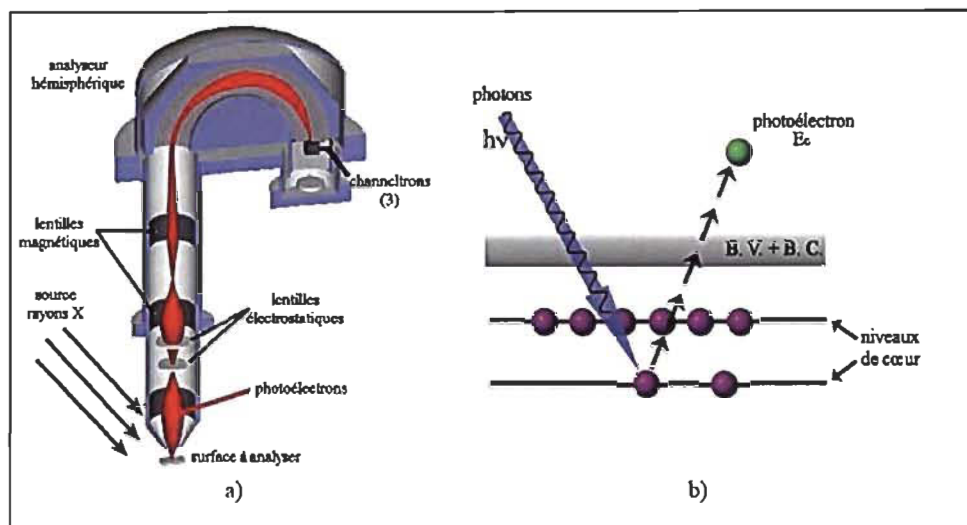


Figure 3.1 Principe de la photoémission: a) schéma du spectromètre, b) schéma de principe de la photoémission

Le spectre XPS reporte un nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie. Les sources de photons de laboratoire les plus couramment utilisées sont les raies non monochromatisées $K\alpha$ émises soit par des cibles d'aluminium ou de magnésium (d'énergies respectives 1253,6 eV et 1486,6 eV). L'XPS recueille principalement les électrons provenant des niveaux de cœur, dont la section efficace de photoionisation, ou probabilité de photoémission, est la plus élevée. La section efficace de photoionisation [118], qui varie avec l'énergie de liaison, est beaucoup plus faible pour l'enregistrement des électrons de valence. L'énergie de liaison (Figure 3.2) du photoélectron est déduite de l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre à partir de la relation suivante :

$$h\nu = E_c + E_l + \phi_{\text{spectro}} \quad \text{Équation 3.1}$$

où

$h\nu$ Énergie des photons incidents

E_c Énergie cinétique du photoélectron éjecté

E_l^F Énergie de liaison de l'électron éjecté, définie par rapport au niveau de Fermi

Φ_{spectro} Travail de sortie du spectromètre

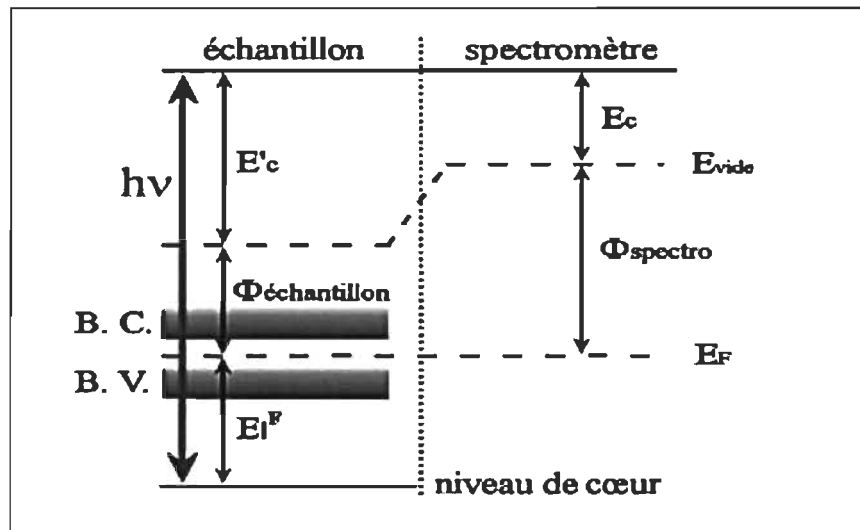


Figure 3.2 Schéma de répartition des énergies

3.2.3 Angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature

polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide - solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. L'appareil utilisé pour la mesure des angles de contact est un goniomètre.

- **Principe**

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ) (Figure 3.3).

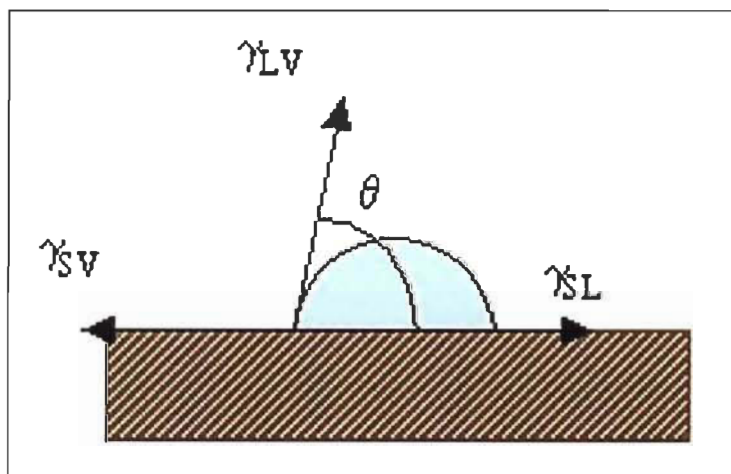


Figure 3.3 Mesure de l'angle de contact

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}
- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV}
- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV}

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0$$

Équation 3.2

La mesure de cet angle nous donne trois types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie en utilisant le modèle de Good Van Oss ou celui de Owens Wendt.
- Si on mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

3.2.4 Spectrophotométrie UV/visible

3.2.4.1 Rayonnement lumineux

Le spectre électromagnétique est le domaine où existent des rayonnements électromagnétiques. Il s'étend sur un domaine très vaste allant des rayons γ à très courte longueur d'onde ($\lambda = 10^{-3}$ m) aux ondes radios ($\lambda = 10^3$ m). Le domaine visible, de 400 à 800 nm correspond à la seule partie du spectre visible par l'homme. Le domaine ultraviolet correspond à une gamme de longueurs d'onde légèrement plus courtes allant de 185 à 400 nm.

3.2.4.2 Absorption moléculaire

Le principe de la spectrophotométrie UV/visible repose sur l'absorption du rayonnement UV/visible par les molécules. En effet, lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique, les électrons absorbent une quantité finie d'énergie pour passer de l'état fondamental à un état excité. L'excitation d'électrons correspond à des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie (niveaux électroniques, niveaux de vibration et niveaux de rotation). À température ambiante, la plupart des molécules se trouvent dans leur état électronique et vibrationnel fondamental. Le

rayonnement électromagnétique UV/visible est une onde électromagnétique dont l'énergie E est reliée à la longueur d'onde par la relation :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Équation 3.3}$$

où

E : Énergie

h : Constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.S)

c : Célérité du rayonnement dans le milieu où il se propage (m S^{-1})

λ : Longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (nm)

D'après l'équation 3.3, le domaine de l'UV/visible correspond à des énergies de 1,5 à 6,5 eV. Les écarts d'énergie entre niveaux électroniques sont de même ordre de grandeur et correspondent donc à des absorptions dans le domaine UV/visible. En revanche, les écarts d'énergie entre niveaux vibrationnels et rotationnels sont beaucoup plus faible et conduisent à des absorptions dans le domaine de l'infrarouge moyen et lointain. Toutefois, lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement dans le domaine de l'UV/visible, les transitions électroniques, vibrationnels et rotationnels se superposent, ce qui explique la complexité des spectres d'absorption. Pour toutes les molécules mises en solution, le solvant vient masquer la structure fine du spectre et celui-ci présente alors de bandes plus ou moins larges.

3.2.4.3 Analyse quantitative : Loi de Beer-Lambert

La spectrophotométrie UV/visible permet de mesurer la concentration de molécules qui absorbent ou diffusent à une longueur d'onde donnée. L'appareil que nous avons utilisé est un spectrophotomètre Cary 5000 UV-Vis-NIR. Pour les solutions diluées, la loi de Beer-Lambert établit une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration (des espèces absorbantes) :

$$DO = \varepsilon cl$$

Équation 3.4

où

DO : Densité optique

 ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)c : Concentration de la solution (mol.L^{-1})

l : Longueur de la cuve contenant la solution à analyser (cm)

La loi de Beer-Lambert s'applique dans les conditions suivantes :

- Le milieu traversé par le rayonnement lumineux doit être homogène
- La solution ne doit pas être trop concentrée. Dans le cas contraire, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté. La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité d'absorbance entre 0 et 2
- Le rayonnement lumineux doit être monochromatique.

3.2.5 Dosage conductimétrique

La conductimétrie est une méthode analytique quantitative destinée à réaliser des dosages ou permettre des suivis quantitatifs de réactions en vue d'étudier, par exemple, des cinétiques de réaction. En termes de technique de dosage, le dosage conductimétrique est utilisé quand d'autres méthodes n'y parviennent pas ou lorsque les résultats obtenus sont difficilement exploitables. Cette méthode sera utilisée pour quantifier les amines quaternaires par dosage des ions chlorure à l'aide d'une solution de AgNO_3 [119].

Le but d'une mesure conductimétrique est de doser une substance en utilisant la variation brusque de la conductance pour déterminer le point d'équivalence. Le conductimètre est un appareil qui mesure la conductance G que présente une cellule plongée dans une solution. Pour cela, il envoie un signal sinusoïdal (souvent de 1 kHz)

de faible amplitude (pour ne pas perturber la solution par des phénomènes d'électrolyse). La cellule du conductimètre est caractérisée par sa constante $K = S / l$ (en cm).

3.2.6 Teneur en carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) est la totalité du carbone présent dans les matières organiques dissoutes et en suspension dans l'eau. Toutes les méthodes de dosage du carbone total (CT) dans l'eau reposent sur le principe de l'oxydation du carbone en dioxyde de carbone. Cette oxydation est réalisée par combustion, réaction chimique ou autre. La mesure du carbone total d'échantillons liquides est réalisée avec l'aide d'un appareil Rosemount/Dorhrmann DC-190. Celui-ci est composé d'un tube vertical en quartz rempli de catalyseur de platine et placé à l'intérieur d'un four chauffé à 680°C. Un flot d'oxygène en continu est maintenu lors de la prise de mesure. L'oxydation des composés organiques s'effectue rapidement et le dioxyde de carbone libéré est dirigé vers le détecteur IR par le gaz vecteur. Le détecteur IR produit un signal électrique qui est intégré. Une procédure d'étalonnage préalable permet de relier l'aire du pic à une concentration en ppm de carbone organique total. On obtient ainsi par lecture directe la valeur de la concentration en carbone organique total de l'eau exprimée en ppm de COT.

3.2.7 Titrage potentiométrique

L'appareil utilisé pour la mesure de la charge électrique superficielle est un Streaming Current Detector (SCD) fabriqué par Mutek (Germany) modèle PCD-03. L'échantillon (liquide) est introduit dans une cellule de forme cylindrique dans laquelle se trouve un piston ayant un mouvement vertical, avec une fréquence de 4 Hz. Les macromolécules, chargées électriquement et présentes dans l'échantillon, sont attirées sur les parois en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de la cellule et du piston dont le mouvement provoque dans le film du liquide, des flux sinusoïdaux qui déplacent le nuage d'ions contraires entourant les particules, en déterminant ainsi une différence de potentiel (potentiel d'écoulement), étroitement liée au potentiel zêta (ζ) [120], relevée par deux électrodes en or placées dans la cellule de mesure. La détermination quantitative des charges électriques se fait par neutralisation au moyen d'un polyélectrolyte ayant une charge de

signe opposée à celle mesurée, en utilisant un titreur automatique CRISON. Pour le titrage des charges négatives, on utilise une solution N/1000 de Poly (chlorure d'ammonium diméthylque de Diallyl) (Poly-DADMAC) tandis que pour le titrage des charges positives, on utilise du Polyéthylène de sodium sulfoné (PVS-Na) [121]. Le calcul de la demande de charge ou la quantité de charge selon les équations suivantes :

$$\text{Demande ionique (eq/L)} = \frac{\text{Vol. titrant (mL)} \times \text{Conc. titrant (eq/L)}}{\text{Vol. échantillon (mL)}} \quad \text{Équation 3.5}$$

$$\text{Quantité de charge (eq/g)} = \frac{\text{Vol. titrant (L)} \times \text{Conc. titrant (eq/L)}}{\text{Masse échantillon (g)}} \quad \text{Équation 3.6}$$

3.3 Méthodologie expérimentale

3.3.1 Activation du support solide

Les plaques de silicium sont d'abord coupées en morceaux et leur surface est mesurée à l'aide d'un scanner Kaptra Vision 9000. Ensuite, les plaques sont nettoyées par rinçages successifs dans l'acétone et l'eau déminéralisée pendant 10 min.

La surface des plaques de silicium doit être activée afin d'augmenter la densité de groupes silanols nécessaires à la réaction de silanisation et de greffage. La littérature fait état de traitements basés sur l'utilisation d'une solution piranha à chaud [122] [123]. Les plaques de silicium sont immergées dans une solution piranha qui est un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans un rapport (7:3). Il est préparé en versant lentement le peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique, sous hotte et avec protection. La réaction étant exothermique, le mélange se met à bouillir pendant 1 h à 90°C. Finalement, les plaques sont rincées avec de l'eau déminéralisée et séchées à l'azote [124].

3.3.2 Synthèse de la silice colloïdale en phase organique

3.3.2.1 Description de la méthode de synthèse

En s'inspirant du procédé Stöber, le tétraorthosilicate (TEOS), l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) et l'éthanol [125] ont été utilisés comme réactifs. Les préparations se déroulaient de la manière suivante. Dans la première étape, les réactifs étaient disposés dans deux récipients :

- Dans un récipient : TEOS/Éthanol
- Dans un autre récipient : NH_4OH /Éthanol

Les plaques de silicium traitées par la solution piranha sont immergées dans le premier récipient contenant le TEOS/Éthanol (mole/mole). Le milieu réactionnel est agité vigoureusement pour assurer une bonne homogénéisation. La réaction s'opère sous agitation contrôlée (environ 100 tours/min, nous n'avons constaté aucune influence de ce paramètre sur la taille des particules) et à température ambiante. Ensuite, la solution NH_4OH /Éthanol (mole/mole) est ajoutée goutte à goutte au premier récipient. Au bout de quelques minutes, le milieu réactionnel, initialement incolore et parfaitement transparent, commence à s'opacifier, ce qui traduit la présence de particules colloïdales qui diffusent la lumière.

Bien que la conversion de TEOS en silice soit une réaction très rapide, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 30, 60, 120 et 180 minutes pour s'assurer que tous les réactifs ont bien été consommés [126]. Une solution blanche et totalement opaque est finalement obtenue. Après la déposition des particules de silice sur les plaques de silicium, ces dernières sont rincées avec de l'eau déminéralisée et de l'acétone puis séchées à l'azote.

Les plaques de silicium modifiées sont ensuite caractérisées par le goniomètre pour la mesure de l'angle de contact et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les conditions expérimentales de synthèse de silice colloïdale selon la méthode de Stöber sont présentées dans le Tableau 3.3. Le temps d'agitation a été fixé à 1 heure suite à des essais évalués par microscopie électronique à balayage (MEB).

Tableau 3.3 Conditions expérimentales de synthèse de silice colloïdale.

Condition Temps d'agitation = 1 h	TEOS/Éthanol	NH₄OH/Éthanol
1	0,02	0,3
2	0,03	0,5
3	0,04	0,7
4	0,05	1,0

Note : Le nombre de mole d'éthanol était constant pour les deux solutions utilisées lors de la préparation de la silice colloïdale : $n_{\text{Éthanol}}(\text{TEOS} / \text{Éthanol}) = 0,38 \text{ mol}$, $n_{\text{Éthanol}}(\text{NH}_4\text{OH} / \text{Éthanol}) = 0,18 \text{ mol}$

3.3.3 Silanisation en milieu anhydre

Dans cette section, nous allons étudier la fonctionnalisation de la surface des plaques de silicium (modifiés et non modifiés par la silice colloïdale) par deux types différents d'organosilanes :

- Des organosilanes porteur d'amines primaires (se protonnent à pH physiologique): APTES, APHS, APS (Figure 3.4)

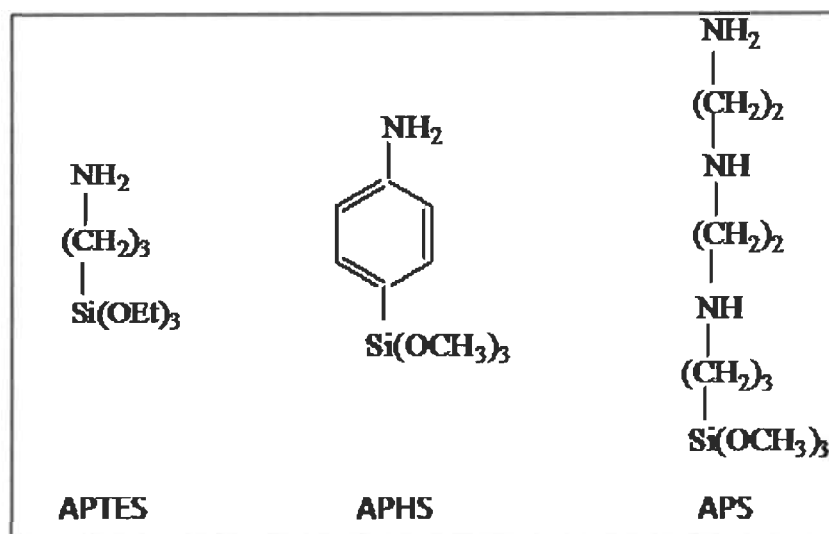


Figure 3.4 Structures chimiques des organosilanes primaires

- Des organosilanes porteur d'amines quaternaires (présentent une polarisabilité très élevée comparativement aux amines primaires et qui servira à adsorber les contaminants de l'eau blanche) : TMAC, TDDMAC, ODDMAC (Figure 3.5).

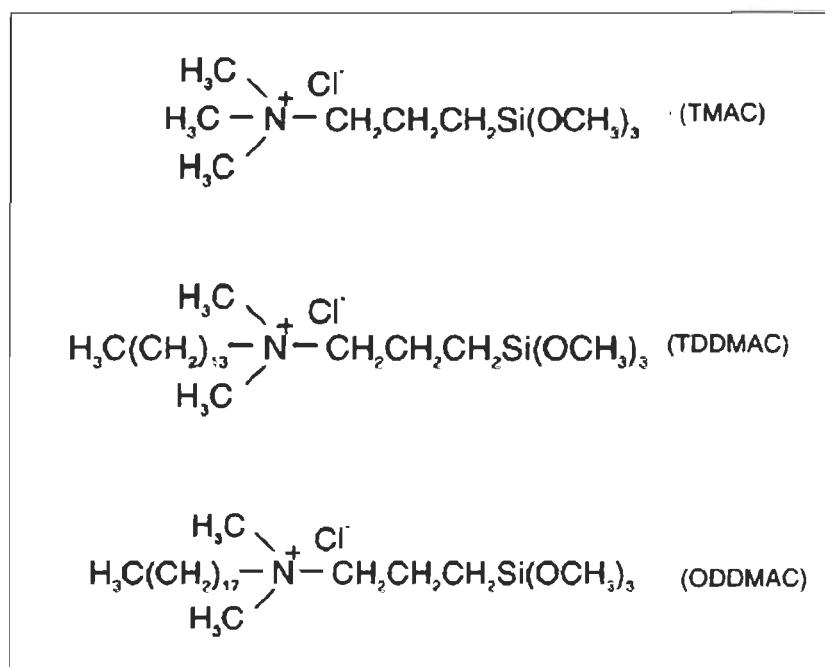


Figure 3.5 Structures chimiques des organosilanes quaternaires

Afin d'obtenir un recouvrement monocouche en groupements amino sur la surface des plaques de silicium, la silanisation doit être réalisée en milieu strictement anhydre. En effet, la présence d'eau dans le solvant conduit au développement aléatoire de chaînes polysiloxanes.

3.3.3.1 Description de la méthode de silanisation

Dans un ballon tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et conditionné sous azote, on introduit les plaques de silicium (modifiés et non modifiés par la silice colloïdale), 20 mL de toluène anhydre et 0.1 mL d'APTES. La réaction de silanisation est maintenue sous agitation faible à 50°C pendant 30, 60, 120, 180 minutes. Ensuite, les plaques de silicium silanisées sont soniquées dans le toluène pendant 2 minutes et rincées plusieurs fois avec du toluène et de l'éthanol dans le but d'éliminer les traces d'APTES non réagi, puis les plaques sont séchées à l'azote [127].

De même, la silanisation a été réalisée en augmentant la concentration de l'APTES dans le toluène et aussi par l'utilisation des différents organosilanes tels que APHS, APS, TMAC, TDDMAC, ODDMAC. Les conditions expérimentales de la silanisation des plaques de silicium sont présentées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 Concentration des organosilanes utilisés dans la silanisation

APTES 10 ⁻⁶ (mol)	APHS 10 ⁻⁶ (mol)	APS 10 ⁻⁶ (mol)	TMAC 10 ⁻⁴ (mol)	TDDMAC 10 ⁻⁴ (mol)	ODDMAC 10 ⁻⁴ (mol)
2	1,44	2,06	3,5	2	1,7
8	5,76	8,24	7,1	4	3,5
18	12,96	18,54	10,7	6	5,3
32	23,04	32,96	14,2	8	7,18
50	36,00	51,50	17,8	10	8,96

Les plaques de silicium silanisées sont ensuite caractérisées par le goniomètre et la spectroscopie de photoélectrons (XPS) pour confirmer la présence de l'azote sur la surface. La quantification des groupements amines quaternaires sur la surface des plaques de silicium est effectuée par dosage conductimétrique tandis que la quantification des amines primaire s'effectue par spectrophotométrie UV/visible.

3.3.3.1.1 Quantification des amines primaires

La quantification des amines primaires est réalisée par la méthode adaptée de Moon et al [125] en utilisant le 4-nitrobenzaldéhyde (NBZ) (Figure 3.6).

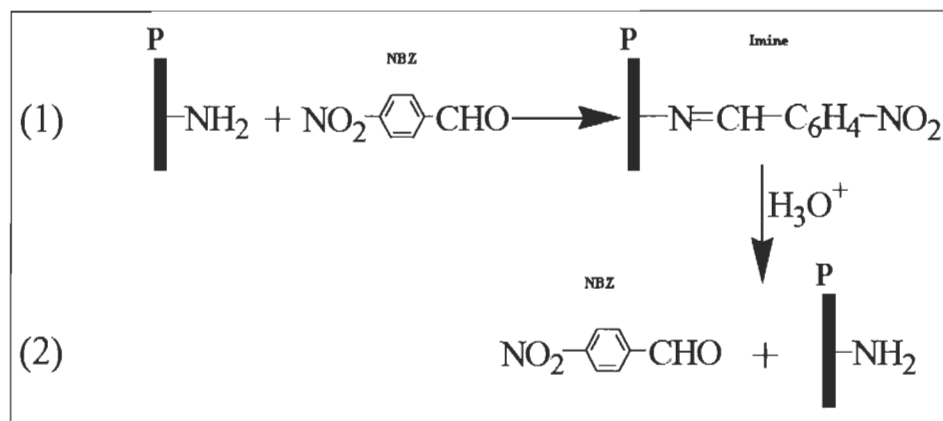


Figure 3.6 Quantification des groupements amines par UV/visible (1) formation d'imine, (2) l'hydrolyse.

- *Formation d'imine*

Dans un ballon tricol conditionné sous azote, on introduit les plaques de silicium silanisées, 50 mL d'éthanol anhydre, 20 mg de 4-nitrobenzaldéhyde (NBZ), 0,04 mL d'acide acétique et 1g de tamis moléculaire (4Å). Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 3 heures à 50°C. Après la formation d'imine les plaques de silicium sont rincées avec l'éthanol et soniquées pendant 2 minutes. Finalement, les plaques sont placées dans un dessiccateur sous vide pendant 2 heures.

- *Hydrolyse*

Après le séchage sous vide, les plaques de silicium sont immergées dans 20 mL d'eau déminéralisée et 0,04 mL d'acide acétique. La réaction est maintenue sous agitation pendant 1 heure à 30°C. Après l'hydrolyse, les plaques de silicium sont récupérées et les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV/visible pour déterminer leur absorbance.

À partir de la courbe d'étalonnage (Figure 3.7), on détermine la concentration d'amine et le nombre de groupements amines présents sur la surface.

Préparation de la courbe d'étalonnage :

Les solutions étalon ont été préparées par dilution de 4-nitrobenzaldéhyde dans l'acide acétique dilué (20 mL d'eau + acide acétique 10 μ L). Les valeurs de concentration de ces solutions ainsi que l'absorbance à 263 nm sont reportées dans le Tableau 3.5. La Figure 3.7 montre la courbe d'étalonnage correspondante.

Tableau 3.5 Étalonnage du 4-nitrobenzaldéhyde en milieu acide acétique

Concentration de 4-nitrobenzaldéhyde (mmol/L)	0	0,1	0,2	0,4	0,6
Absorbance à une longueur d'onde de 263 nm	0	0,047 \pm 0,005	0,079 \pm 0,0049	0,143 \pm 0,0077	0,233 \pm 0,035

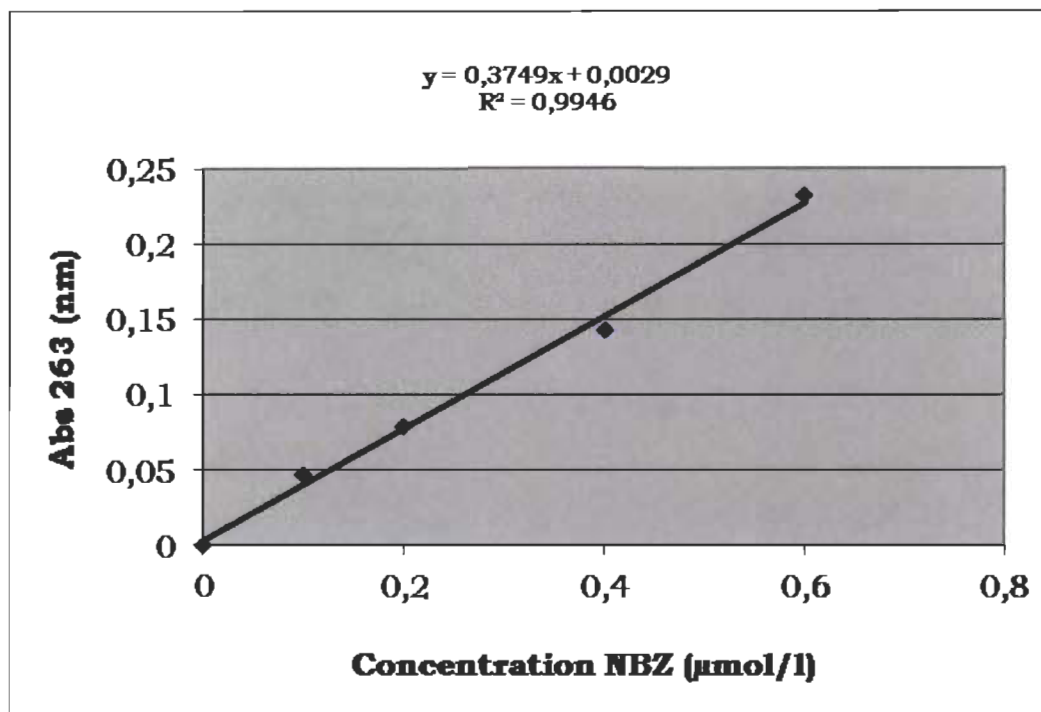


Figure 3.7 Courbe d'étalonnage du 4-nitrobenzaldéhyde en milieu acide acétique

3.3.3.1.2 Quantification des amines quaternaires

La quantification des groupements de chlorure d'ammonium a été faite par le dosage conductimétrique d'ions de chlorure avec AgNO_3 , assumant la présence d'un contre-ion de chlorure par groupe d'ammonium. Lors d'un titrage conductimétrique, on place dans la burette une solution d' AgNO_3 (0,01 M). Le bécher contient les plaques de silicium silanisées par des organosilanes de chlorure d'ammonium et 50 mL d'eau déminéralisée. Lorsque l'on verse goutte à goutte la solution contenue dans la burette, on observe la formation d'un précipité blanc qui noircit à la lumière, ce qui indique l'obtention du point d'équivalence [128].

3.3.4 Greffage d'un polymère cationique

Le greffage d'un polymère cationique sur la surface des plaques de silicium activées par la solution piranha est effectué par ATRP [129].

3.3.4.1 Méthodologie expérimentale

Le montage utilisé pour le greffage d'un polymère cationique sur la surface des plaques de silicium est constitué d'un tube Schlenck, du condenseur et une rampe à vide composée de deux rampes, l'une mise sous vide et l'autre mise sous azote (Figure 3.8).

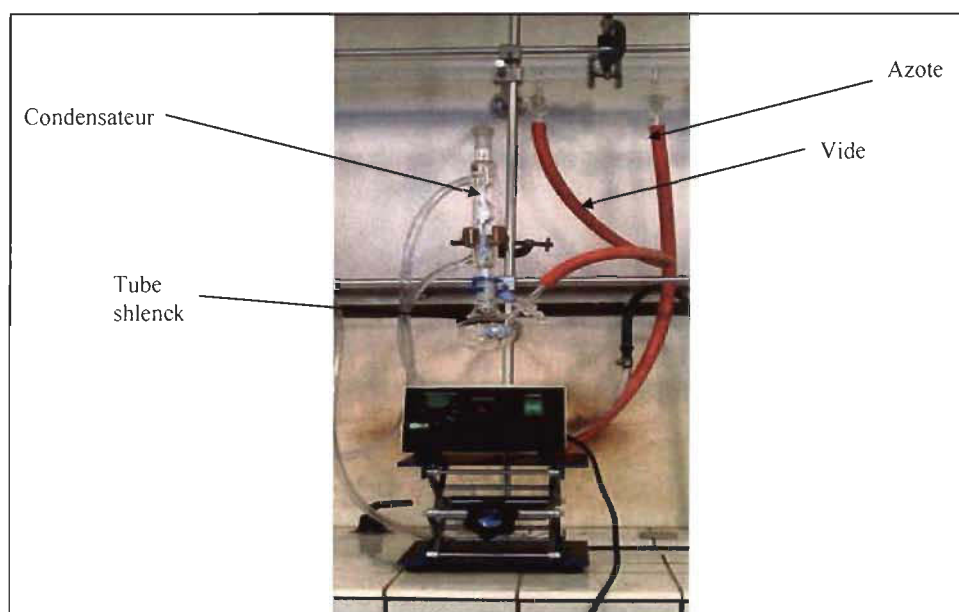


Figure 3.8 Montage de greffage d'un polymère cationique

3.3.4.1.1 Mode opératoire

- *Fonctionnalisation de la surface*

Dans un tube Schlenck conditionné sous azote, sont ajoutées dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) successivement, les plaques de silicium, le triéthylamine et goutte à goutte l'amorceur (bromure de 2-bromoisobutyryle). La réaction est maintenue sous agitation à température ambiante (Figure 3.9). Les conditions expérimentales de la fonctionnalisation sont présentées dans le Tableau 3.6 [130].

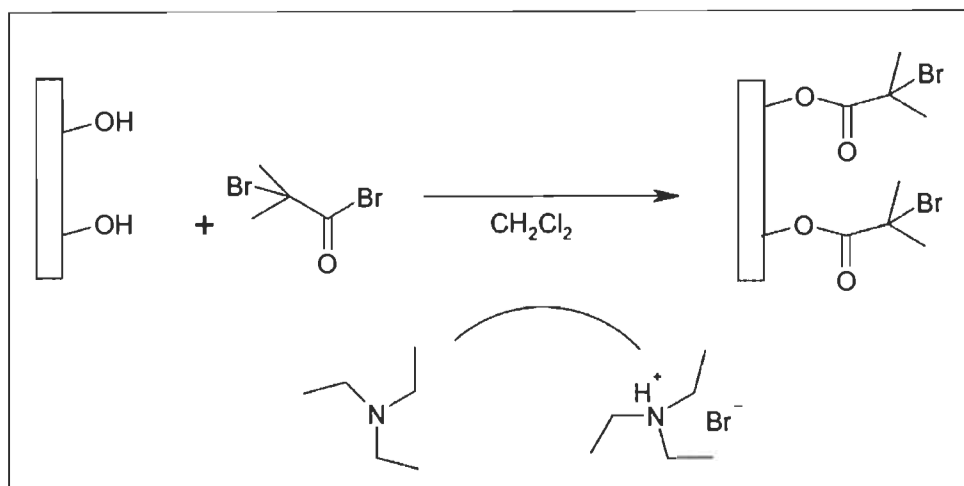


Figure 3.9 Schéma réactionnel de la fonctionnalisation de la surface des plaques de silicium

Le mélange est alors lavé à l'eau pour éliminer le sel formé (bromure de triéthyl ammonium), insoluble dans le dichlorométhane. Les plaques de silicium sont ensuite lavées à l'acétone pour éliminer les traces éventuelles de réactifs qui n'ont pas réagi. Le cycle de purification est terminé par un lavage à l'eau, solvant de la prochaine réaction. Ensuite, les plaques de silicium sont caractérisées par spectroscopie de photoélectrons (XPS) pour confirmer la présence du brome sur la surface.

Tableau 3.6 Conditions expérimentales de fonctionnalisation

Amorceur (10^{-3} mol)	Solvant (CH_2Cl_2) (10^{-3} mol)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de réaction (h)	Catalyseur (Triéthylamine) (10^{-6} mol)
$F_1=9,45$	0,78	25	2	9,6
$F_2=19,11$			24	
$F_3=28,63$			36	
$F_4=38,18$			48	

Note : F_1 à F_4 représentent les variations du nombre de moles de l'amorceur (bromure de bromure de 2-bromoisobutyryle).

- *Polymérisation de MeDMA sur la surface bromée en milieu aqueux*

Dans un tube Schlenck conditionné sous azote, on introduit les plaques de silicium bromées, l'eau déminéralisée, le bromure de cuivre(I) et 2,2'bipyridine. Le mélange est maintenu sous agitation à la température ambiante pour permettre la formation du complexe cuivre-ligand. Après 10 min de réaction, le mélange est devenu brun foncé puis on ajoute une solution de MeDMA. Il y a plusieurs types de monomères cationiques utilisés dans l'ATRP (tels que MeDMA, MAPTAC, DADMAC) (Figure 3.10). Nous avons choisi le MeDMA caractérisé avec une courte chaîne carbonée et le plus utilisé dans la littérature.

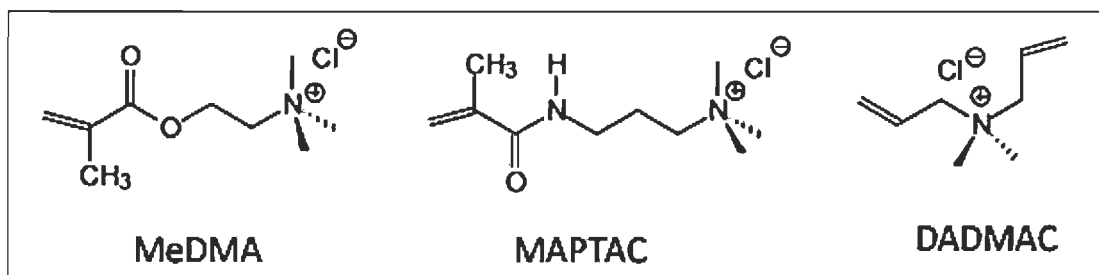


Figure 3.10 Monomères utilisés dans l'ATRP

Le mélange est dégazé par trois cycles «vide-azote» et on termine par l'azote, puis laissé sous agitation à la température ambiante. Enfin, le mélange est devenu bleu ce qui confirme l'oxydation de Cu(I) en Cu(II) (Figure 3.11).

Les plaques de silicium polymérisées sont récupérées, suivie d'une purification par lavage à l'eau et à l'acétone. Les plaques seront caractérisées par la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et un dosage conductimétrique pour déterminer le nombre d'amines quaternaires présents sur la surface. Les conditions expérimentales de la polymérisation par ATRP sont présentées dans le Tableau 3.7 [129].

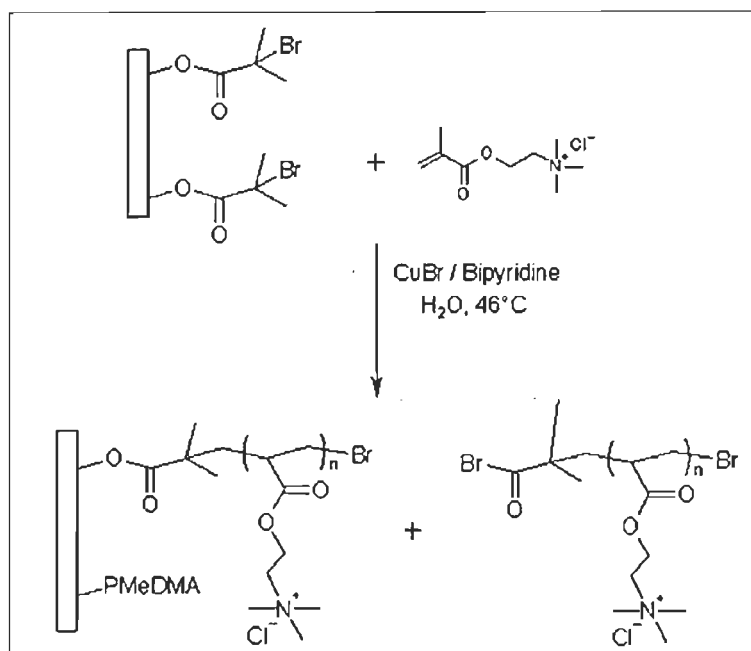


Figure 3.11 Mécanisme réactionnel de l'ATRP

Tableau 3.7 Conditions expérimentales de l'ATRP

Amorceur (10^{-3} mol)	Solvant (CH_2Cl_2) (10^{-3} mol)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de réaction (h)	Dérivé métallique (CuBr) (10^{-3} mol)	Ligand bipyridine (10^{-3} mol)
$P_1=1$	2,77	25	2	0,9	1,85
$P_2=5$			24		
$P_3=7$			36		
$P_4=14$			48		

Note : P_1 à P_4 représentent les variations du nombre de moles de MeDMA.

Afin de caractériser l'homopolymère (PMeDMA) synthétisé pendant la réaction, diverses méthodes de purification du filtrat ont été utilisées. Le filtrat récupéré après la réaction contient de l'homopolymère, le complexe métallique (cuivre/bipyridine) et des traces éventuelles de monomère cationique qui n'ont pas réagi. Le complexe métallique

(cuivre/bipyridine) est éliminé par traitement sur résine échangeuse d'ions. Ensuite, le filtrat est concentré par passage à l'évaporateur rotatif. L'homopolymère est éliminé par précipitation dans l'isopropanol. Après filtration et séchage, le polymère (PMeDMA) est récupéré et analysé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Dans notre étude la caractérisation de l'homopolymère (PMeDMA) comme le calcul du degré de polymérisation et la taille n'est pas intéressante car le but de l'étude est d'introduire le polymère sur la surface pour adsorber les contaminants.

3.3.5 Adsorption du contaminant modèle PGA

L'adsorption du contaminant modèle (PGA) sur la surface des plaques de silicium modifiées soit par silanisation ou par greffage d'un polymère cationique s'effectue par une adsorption en cuvette (batch) (Figure 3.12).

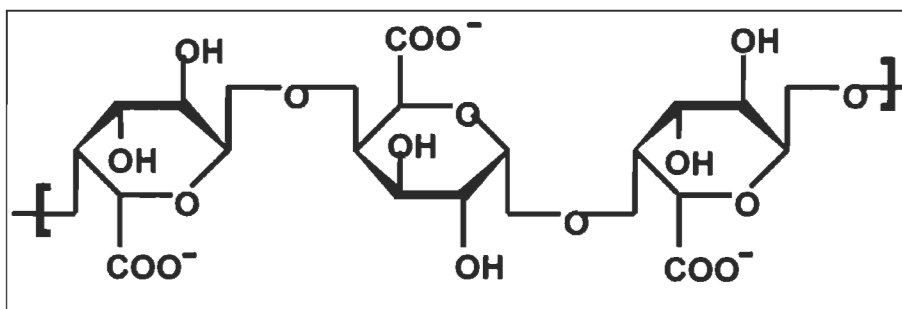


Figure 3.12 Structure chimique de l'acide polygalacturonique.

La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de la phase aqueuse et d'adsorbat, qui s'obtient généralement à partir d'expérience en cuvette où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant dans la phase aqueuse après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mol/L) est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{S} (\text{mol.m}^{-2}) \quad \text{Équation 3.7}$$

où

C_0 : La concentration initiale de la solution (mol/L)

S : La surface des plaques de silicium (m^2)

V : Le volume de solution

3.3.5.1 Préparation des solutions de PGA

Pour obtenir une solution-mère à 2500 ppm, le PGA a été dissous à 0,5 g/200 mL dans l'hydroxyde de sodium (NaOH, 0,1 M) pendant 24 heures. Par la suite, le pH a été ajusté à 5 avec l'acide chlorhydrique (HCl, 0,1 M). Les dilutions ont été effectuées avec de l'eau déminéralisée ou avec de l'eau dont la concentration en NaCl a été ajustée à 0,01 N.

3.3.5.2 Description de la méthodologie expérimentale

Dans un bécher de 100 mL, on introduit les plaques de silicium modifiées soit par silanisation ou par greffage d'un polymère cationique et 100 à 500 ppm du contaminant modèle (PGA). La solution est ajustée à un pH variant entre 4,5 et 6,5 par l'addition de HCl (0,1N) ou NaOH (0,1 N). La force ionique de la solution est adaptée par l'ajout de NaCl (0,01 N). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique de 1 à 5 heures pour favoriser l'adsorption de PGA [131]. Ensuite, les plaques de silicium sont récupérées puis analysées par la spectroscopie de photoélectron (XPS) pour confirmer la présence de l'acide polygalacturonique sur la surface. Le surnageant est analysé par titrage potentiométrique ou par teneur en carbone organique (COT) pour calculer la quantité d'adsorbat restée en solution.

3.3.5.3 Préparation des solutions du dextran

Pour obtenir une solution-mère à 2500 ppm, le dextran (40 000 g/mol) a été dissous à 0,5 g/200 mL dans l'eau pendant 24 heures. Les dilutions ont été effectuées avec de l'eau déminéralisée.

3.3.5.4 Description de la méthodologie expérimental

Dans un bécher de 100 mL, on introduit les plaques de silicium modifiées soit par silanisation ou par greffage d'un polymère cationique MeDMA et 100 à 500 ppm du contaminant modèle dextran. La solution est ajustée à un pH variant entre 4,5 et 6,5 par l'addition de HCl (0,1 N). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique de 1 à 5 heures pour favoriser l'adsorption du dextran.

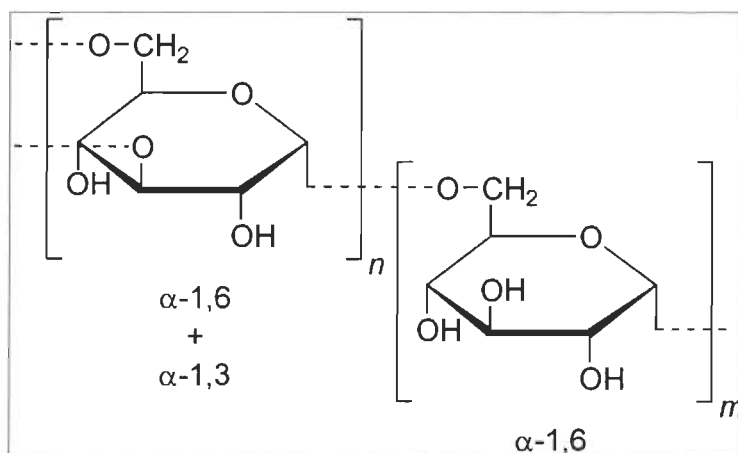


Figure 3.13 Structure chimique du Dextran

Chapitre 4 - Résultats

4.1 Activation des plaques de silicium

Pour atteindre nos objectifs d'adsorption de contaminants pour assainir l'eau blanche, nous avons envisagé l'utilisation de plaques de silicium comme matériel de base. Les différentes étapes de préparation et de modifications de surface sont présentées sur la Figure 4.1.

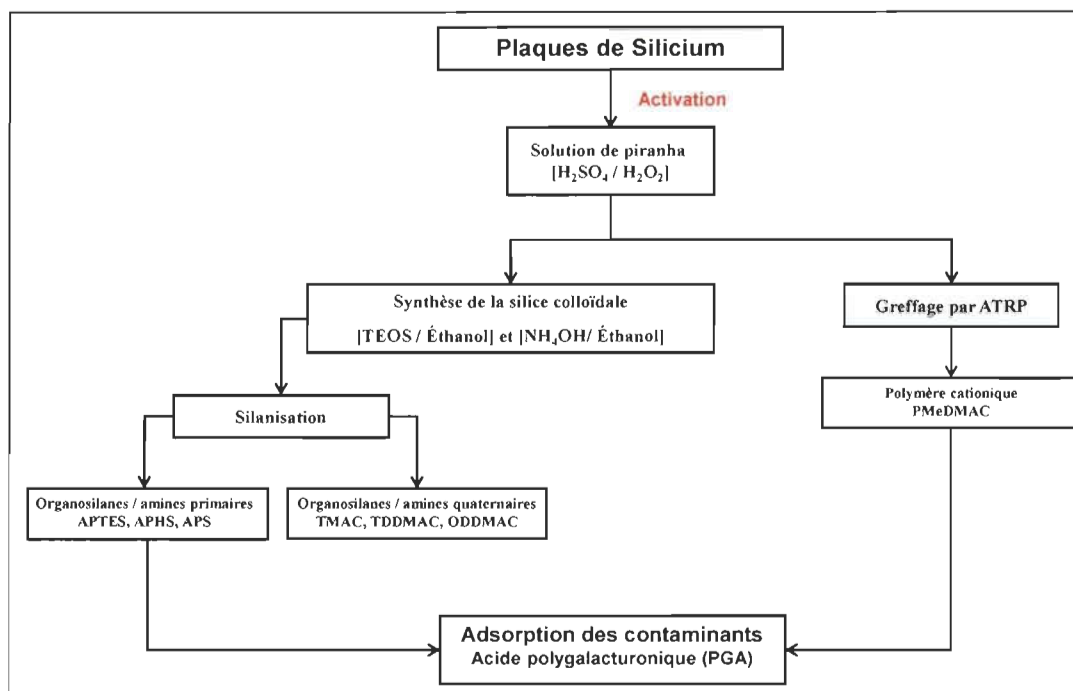


Figure 4.1 Représentation schématique des différentes étapes de modifications des plaques de silicium pour les essais

Les plaques de silicium vierges provenant de la compagnie Américaine « University Wafer, Boston » sont caractérisées par une valeur de l'angle de contact de 58° , tandis que lorsqu'elles sont exposées à une solution de piranha [$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$], elles présentent une surface totalement mouillable par l'eau avec une valeur de l'angle de contact de 6° . Cette surface hydrophile est due à la présence des groupements hydroxyles OH qui fa-

vorisent la silanisation des organosilanes et le greffage des polymères. Les images des plaques de silicium obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que la surface non traitée par la solution piranha est lisse et homogène alors que la surface traitée est devenue rugueuse à cause de l'effet de l'acide sulfurique (Figure 4.2). Si la surface est très rugueuse, la goutte sera absorbée par la surface et peut être avoir des valeurs variables.

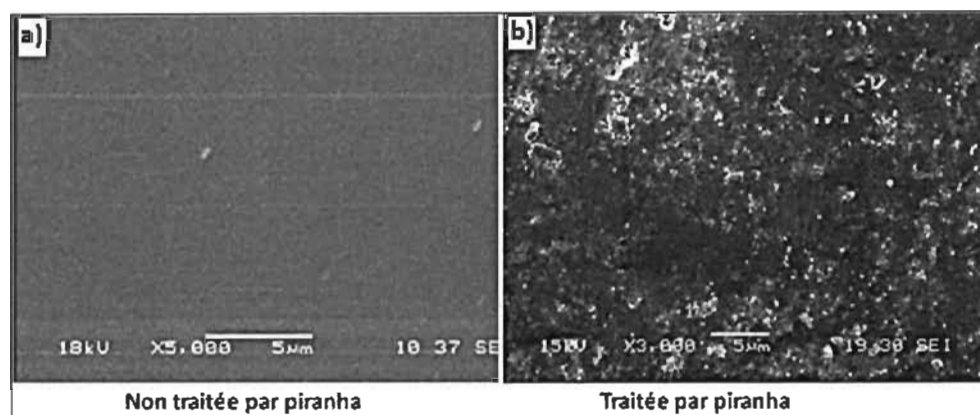


Figure 4.2 Micrographie d'une surface (a) plaque non traitée par piranha (b) plaque traitée par piranha

En dehors de l'aspect topographique lié à la modification de la surface par traitement piranha, il est nécessaire de déterminer la nature des groupements chimiques présents à la surface des plaques de silicium activées. Pour ce faire, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La quantification des données de l'XPS est effectuée à partir de la surface des pics des photoélectrons et des facteurs de sensibilité pour le carbone (1s), l'oxygène (1s) et le silicium (2p). La Figure 4.3 (a) présente le spectre général analysé entre 0 et 1200 eV de la surface des plaques de silicium traitées par piranha. La présence d'oxygène avec un pourcentage de 33,83 % à la surface des plaques de silicium activées provient de la réaction directe entre l'eau oxygénée (H_2O_2) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) ainsi que de l'oxygène résiduel non réagi pendant l'activation par piranha. La déconvolution de chaque spectre permet d'effectuer une analyse plus fine des liaisons chimiques incorporées à la surface. Le spectre des

photoélectrons O(1s) de l'oxygène présente trois pics (O1s_a, O1s_b, O1s_c) correspondant aux types de liaisons O-H, O-Si et Si-O-Si (Figure 4.3(a)).

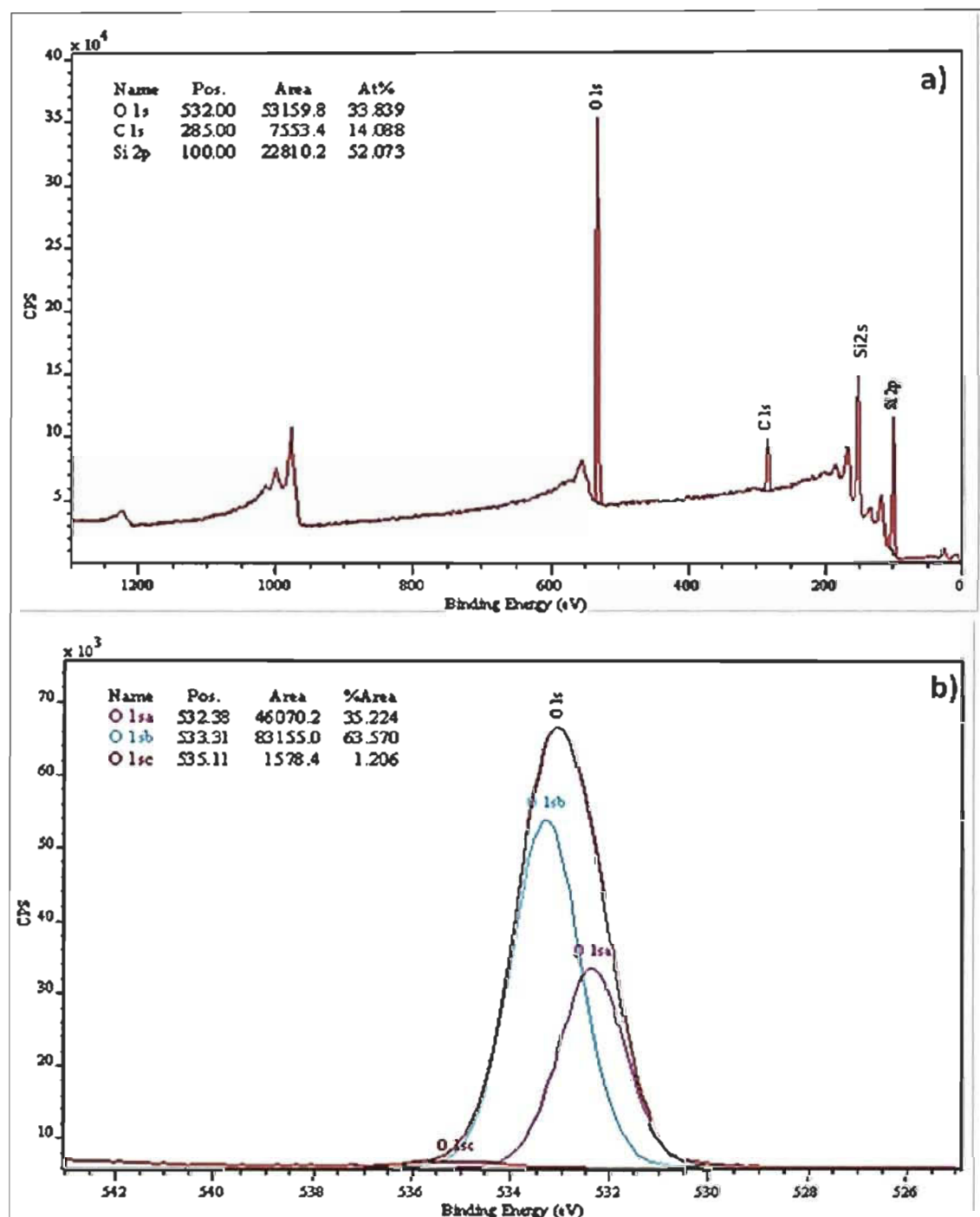


Figure 4.3 a) Spectre XPS des plaques de silicium traitées par piranha, b) spectre XPS d'oxygène O_{1s} de la surface traitée par piranha

À la surface des plaques de silicium, on retrouve des groupements silanols et des groupements siloxanes. Les groupements siloxanes sont des liaisons Si-O-Si qui sont très résistantes chimiquement et, par le fait même, peu intéressante pour effectuer des modifications de surface. Les groupements silanols sont des liaisons de type Si-OH ionisable qui constitue une grande part de la réactivité de la surface. Les silanols se présentent sous trois formes distinctes telles qu'ils sont illustrés à la Figure 4.4.

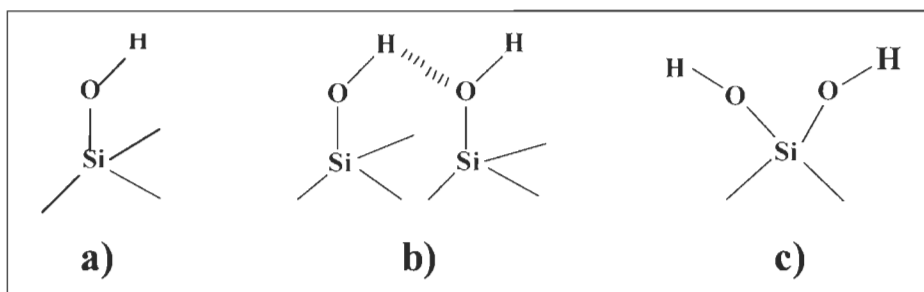


Figure 4.4 Types de silanols en surface des plaques a) isolés, b) vicinaux et c) germinaux

4.2 Fonctionnalisation des surfaces par APTES/ APHS/ APS

4.2.1 Silanisation des surfaces non traitées par la silice colloïdale

Les mesures de l'angle de contact effectuées sur les plaques de silicium pour le silane APTES (2×10^{-6} mol) montrent un changement de mouillabilité en raison de la présence de NH_2 et de la chaîne carbonée C-C. La variation de l'angle de contact de l'APTES en fonction du temps de réaction est représentée dans la Figure 4.5. L'erreur relative pour les mesures de l'angle de contact de 5 à 7 %. L'angle de contact de l'APTES diminue de 92° à 50° indiquant l'addition de la fonction hydrophile NH_2 à la surface des plaques de silicium.

Dans une solution anhydre de toluène, les films de l'APTES se développent par des liaisons covalentes et non covalentes (liaisons d'hydrogène, force de van der Waals, liaisons ioniques) sur la surface des plaques de silicium.

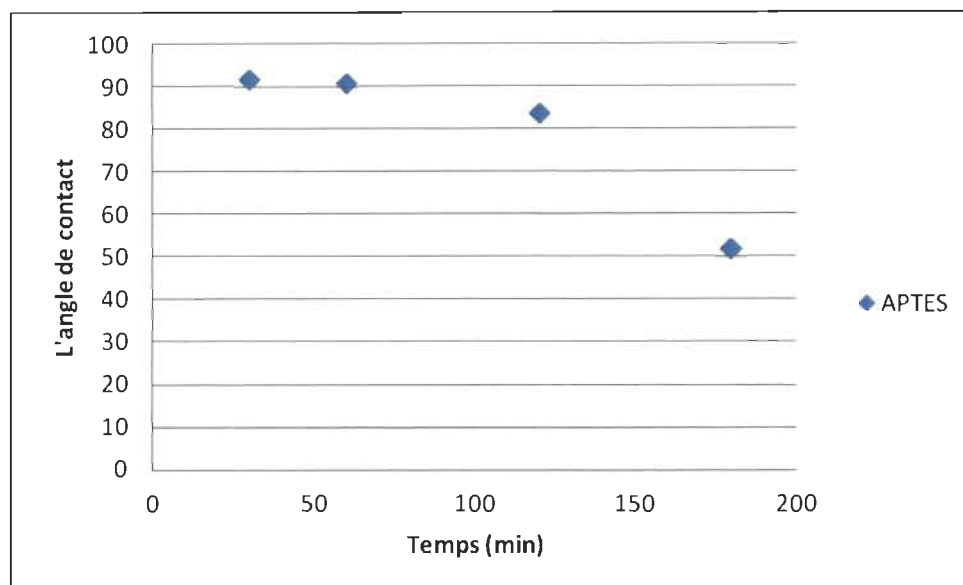


Figure 4.5 Variation de l'angle de contact de l'APTES en fonction du temps

Il existe au moins trois différents types de l'APTES dans ces films : l'APTES directement condensé sur les silanols, l'APTES condensé avec d'autres APTES et l'APTES physisorbé sur la surface des plaques de silicium [132]. Si le temps de silanisation augmente, les molécules d'APTES s'accumulent et conduisent à la formation de multicouches instables et facilement détachables, ce qui favorise la formation des couches unitaires hydrophiles sur la surface des plaques de silicium. Les résultats d'XPS du film de l'APTES formé montrent la présence de l'azote à environ 398 eV ce qui nous indique la silanisation des plaques de silicium par l'APTES (Figure 4.6). L'augmentation du pourcentage de carbone (C) après la silanisation par APTES est dû à la présence de la chaîne propylène (CH_2)₃. Le pourcentage de l'azote (N) est de 2,75 ce qui indique l'existence de l'APTES sur la surface des plaques de silicium. Le pourcentage de l'oxygène (O) et de silicium (Si) diminuent uniquement par leur contribution dans le pourcentage atomique des atomes présents sur la surface, ces atomes proviennent du substrat et ne sont pas de l'organosilane (APTES).

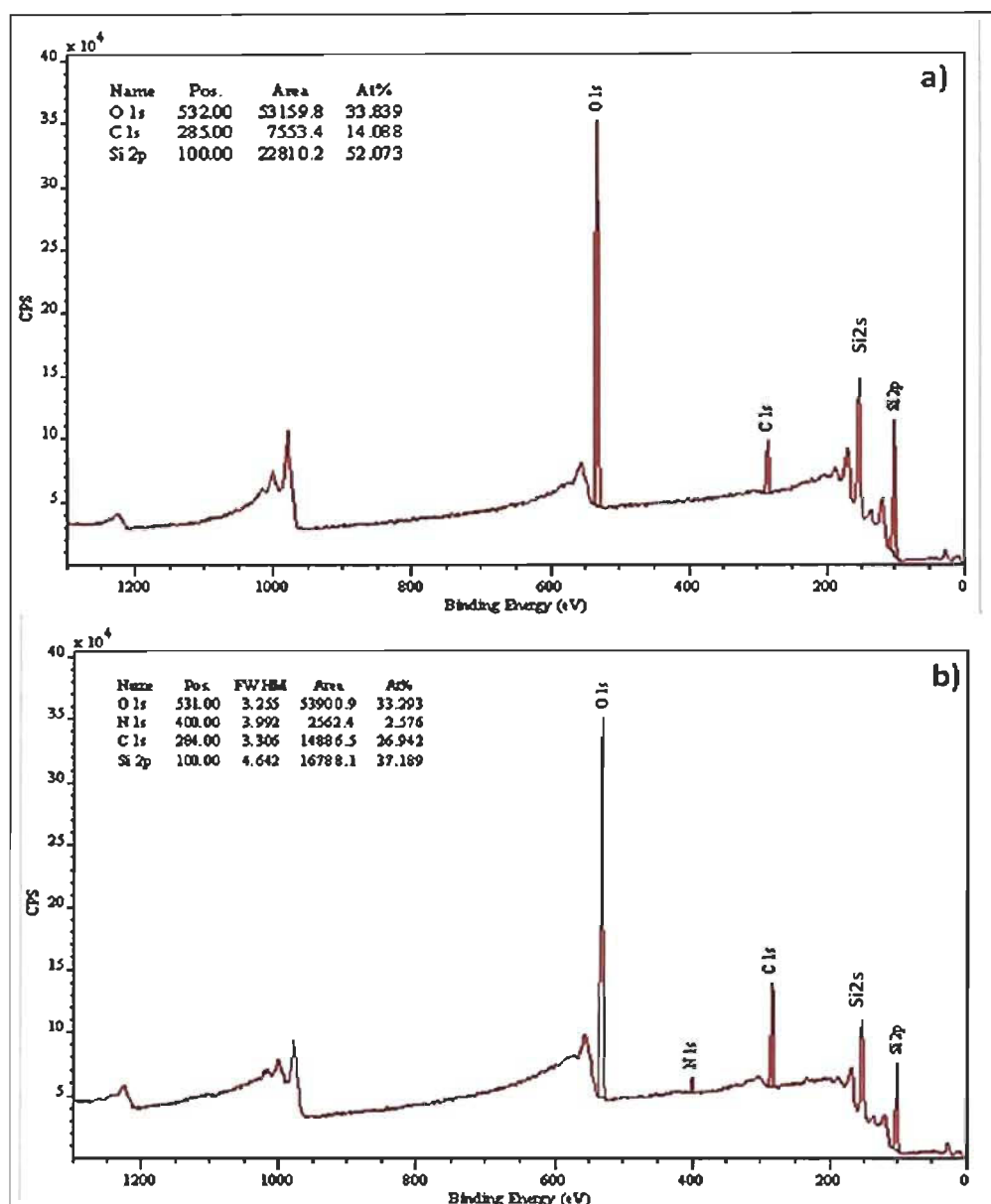


Figure 4.6 a) Spectre XPS des plaques avant silanisation, b) Spectre XPS des surfaces après silanisation

La déconvolution du spectre N(1s) de la surface silanisée par APTES indique que le pic de l'azote est constitué de deux composantes centrées à 397.7 et 399.6 eV. Le premier est attribué au groupe amine libre et le second à un groupe amine protoné (Figure 4.7).

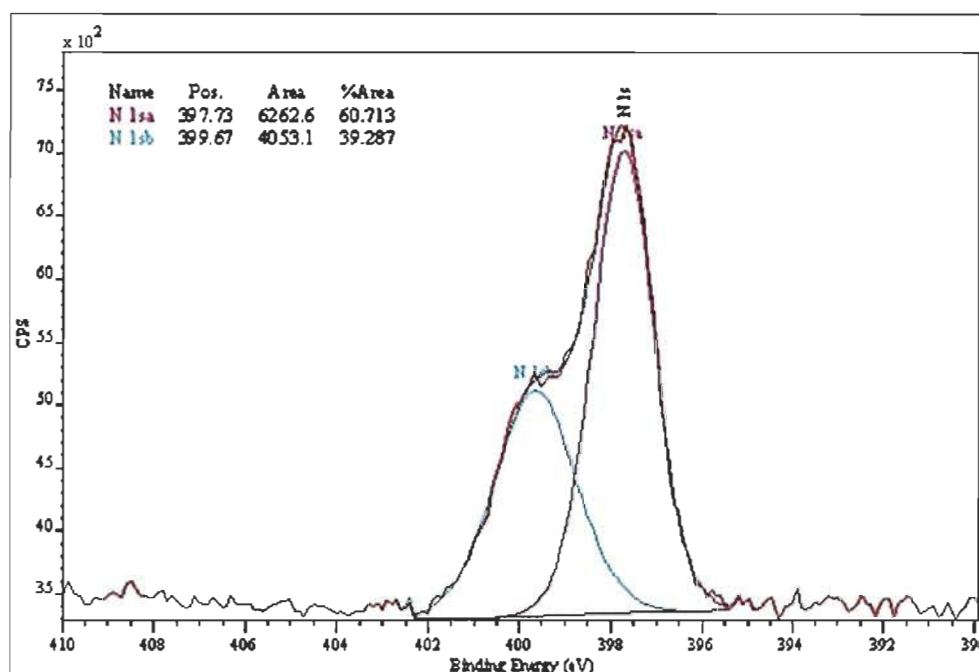


Figure 4.7 Spectre N(1s) de la surface silanisée par APTES

Les résultats du spectre N(1s) de la surface silanisée indiquent qu'il y a plusieurs mécanismes d'adsorption de l'APTES sur la surface des plaques de silicium : l'adsorption via Si-OH normal, l'adsorption via le groupe amine protoné et l'adsorption par la forme cyclique [113]. L'amine libre et le groupe d'ammonium (amine protoné) ont une orientation spécifique. Le premier est orienté loin de la surface (Figure 4.8 (a)) et le groupe d'ammonium est orienté vers la surface (Figure 4.8 (b)). La protonation du groupe d'amine de l'APTES peut être obtenue à la suite d'interaction acide-base par le mécanisme montré dans la Figure 4.8 (b) et (c).

Nous avons également étudié aussi la silanisation par d'autres organosilanes comme APHS et APS pour déterminer l'effet de la structure moléculaire des organosilanes sur la silanisation des plaques de silicium.

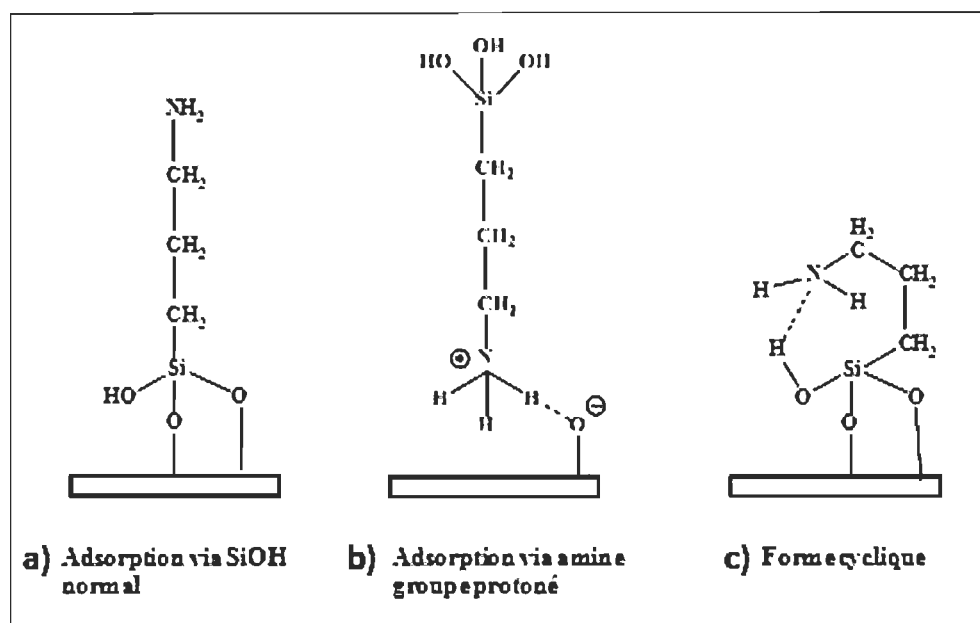


Figure 4.8 Mécanismes d'adsorption de l'APTES

Dans le cas d'APHS et d'APS, l'hydrophobicité est attribuée à la présence des molécules organiques ayant des propriétés non polaire (Figure 4.9).

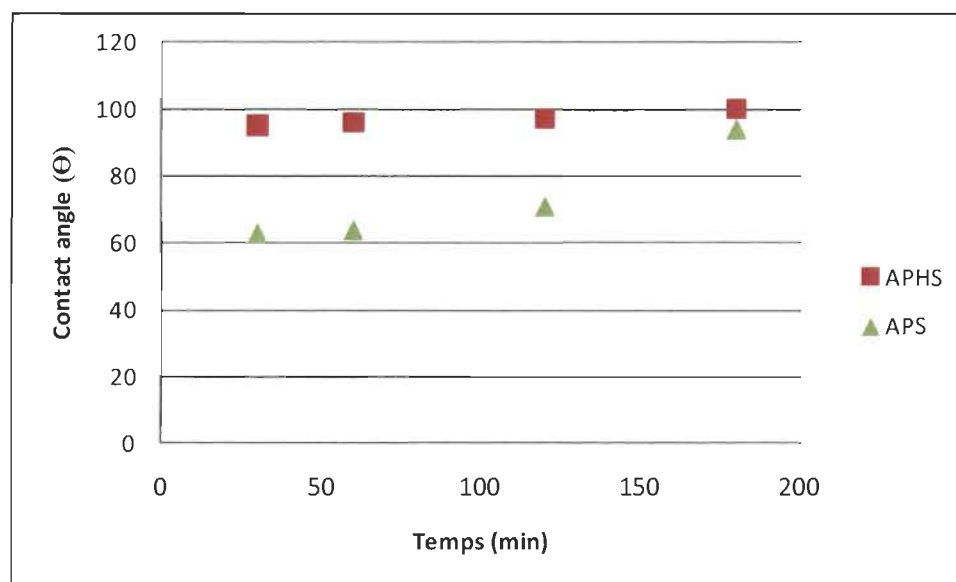


Figure 4.9 Variation de l'angle de contact du substrat en fonction du temps pour l'APHS et l'APS

L'angle de contact d'APHS augmente légèrement avec le temps de silanisation. Ce résultat indique que l'APHS a une grande stabilité à cause de la présence du cycle benzénique dans la molécule, ce qui entrave l'orientation du groupement amine vers la surface des plaques de silicium et prévient ainsi la formation des liaisons hydrogènes [133]. Les valeurs de l'angle de contact d'APS augmentent fortement avec le temps de silanisation mais elles sont plus faibles comparativement aux APTES et APHS, cela à cause des trois groupes d'amines (3N) exposées sur la surface d'APS rendant les couches de silane moins hydrophobe. En analysant les résultats de l'angle de contact pour les trois silanes (APTES, APHS, APS), nous aurons constaté que le temps de silanisation optimal est d'une heure. Au-delà de ce temps ces silanes deviennent instables sur la surface. La variation de l'angle de contact du substrat en fonction de la concentration des trois silanes (APTES, APHS, APS) est représentée dans la Figure 4.10.

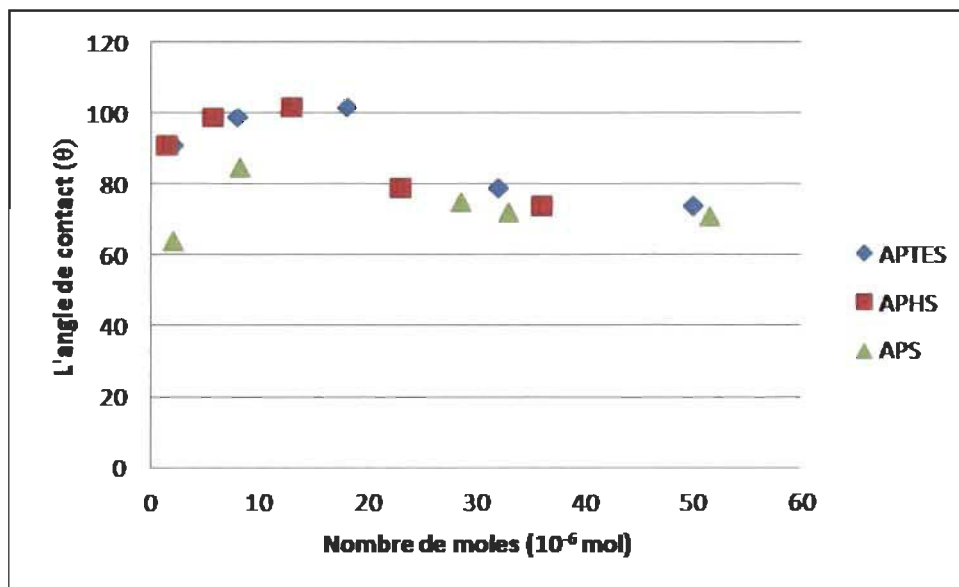


Figure 4.10 Variation de l'angle de contact en fonction de la concentration a) APTES, b) APHS, c) APS

L'augmentation de la concentration des silanes sur la surface des plaques de silicium favorise la formation du réseau Si-O-Si, ce qui conduit à l'augmentation de l'angle de

contact [134]. Une concentration plus élevée des silanes en surface favorise la formation de multicouches induisant des problèmes tels que l'encombrement stérique et l'orientation des chaînes moléculaires sur la surface. Il y a des chaînes dirigées vers le haut tandis que d'autres orientées vers le bas comme observé dans plusieurs études précédentes [135].

Les résultats prouvent que l'angle de contact augmente avec la concentration des silanes (APTES, APHS, APS) pour atteindre un optimum correspondant à 102°, 80° et 78° respectivement, on peut considérer que les surfaces obtenues sont moins hydrophobe. Au-delà de cet optimum, la diminution de l'angle de contact peut être attribuée au détachement des couches de silane de la surface. La perte partielle des couches de silanes correspond à celles qui sont attachées soit par des liaisons hydrogènes ou par condensation des silanols. Les conditions de silanisation optimisées dans cette partie correspondent au temps de silanisation d'une heure et aux concentrations des silanes (APTES, APHS, APS) de 18×10^{-6} , 18.54×10^{-6} , 8.4×10^{-6} mol respectivement.

4.2.1.1 Quantification des amines par spectrophotométrie UV/visible

La quantification des groupes amines a été effectuée par la spectrophotométrie UV/visible. Les couches des aminosilanes d'APTES, APHS et APS ont réagi avec le 4-nitrobenzaldéhyde pour former des imines. Ces imines ont été hydrolysées par l'eau pour produire le 4-nitrobenzaldéhyde et par la suite leur absorbance a été mesurée [127]. Le nombre de molécules d'aldéhyde est équivalent au nombre de molécules imines sur la surface. En connaissant la surface spécifique des plaques de silicium, le nombre de groupes amines par nm^2 a été calculé. Les absorbances des silanes (APTES, APHS, APS) sont représentées à la Figure 4.11 et la quantification des amines sur la surface des plaques de silicium est représentée dans le (Tableau 4.1).

L'absorbance d'APTES (0,007) est la valeur la plus faible par rapport aux absorbances APHS (0,012) et APS (0,02). L'APHS donne une valeur un peu élevée que l'APTES dans le cas d'absorbance et le nombre d'amines déposées sur la surface à cause de son stabilité aromatique sur la surface des plaques de silicium. L'APS présente la plus

grande valeur d'absorbance ainsi que le nombre du groupe amine, car il contient trois amines (3N) dans sa structure chimique, ce qui confirme les résultats obtenus par la mesure de l'angle de contact. On peut conclure que l'APS est le meilleur silane comparativement à l'APTES et l'APHS. L'obtention de 3 amines/nm² n'est pas suffisante dans l'application envisagée, c'est pour cela que nous proposerons d'augmenter le nombre de sites actifs par déposition de la silice colloïdale.

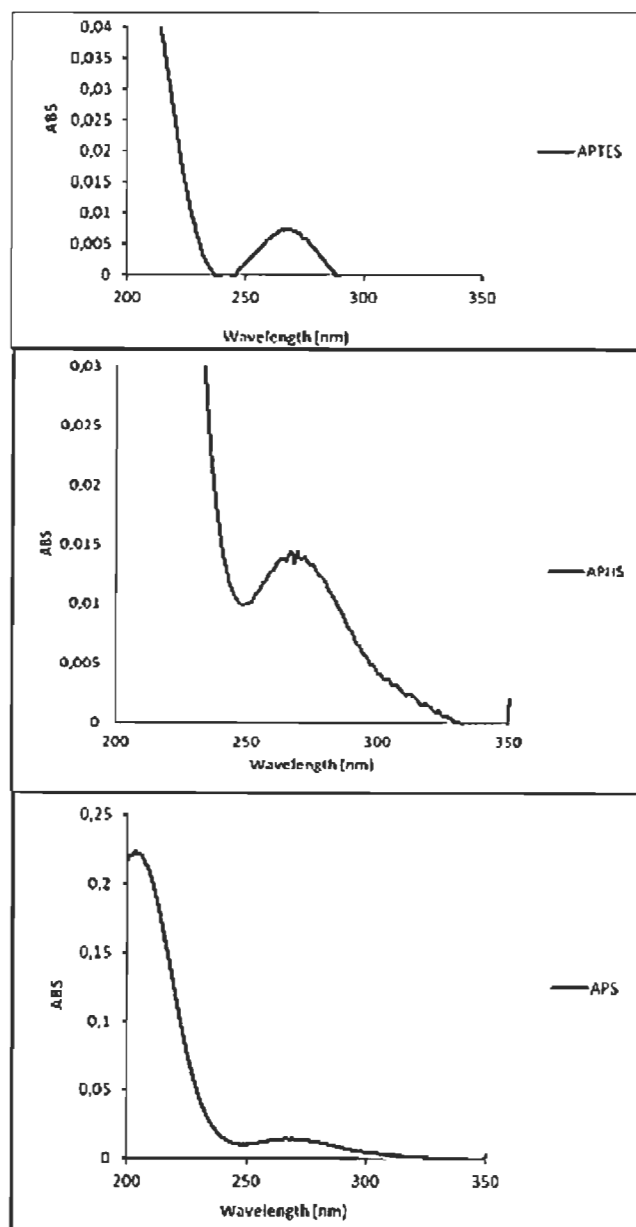


Figure 4.11 Valeurs d'absorbance des solutions APTES, APHS, APS

Tableau 4.1 Quantification des groupes amines pour APTES/APHS/APS

Silanes	APTES	APHS	APS
Nombre d'amine/nm ²	1	2	3

La spectroscopie de photoélectron (XPS) a été utilisée pour confirmer la transformation chimique de l'APS-amine à l'APS-imine. Particulièrement, la région d'énergie N(1s) a été scrutée pour élucider la transformation chimique d'APS-amine à l'APS-imine. Le spectre d'APS-imine montre la présence des bandes O (1s), C (1s), N (1s) et Si (2p) (Figure 4.12 (a)). La bande Si (2p) provenait de la bande d'oxyde de silicium avec le siloxane (100 eV). Dans la Figure 4.12 (b), la bande N(1s) présente un doublet dont le pic principal est une amine libre à 399,74 eV et un autre pic qui correspond à l'amine protonée à 400,69 eV [136]. Ces résultats nous indiquent que l'APS-amine a été transformé en APS-imine.

Dans le spectre N(1s), on observe deux bandes d'énergie de liaison. La bande d'énergie inférieure est celle du groupe d'imine et la bande d'énergie plus élevée est celle du groupe nitro. D'une façon générale, l'énergie de liaison de l'imine est très proche à celle de l'amine. L'énergie de liaison du groupe N(1s) est d'environ 406 eV.

L'XPS nous confirme que la surface d'APS-amine a bien été transformée avec succès en surface d'APS-imine. Ces résultats sont en accord avec les conclusions des études de Moon et al. [127].

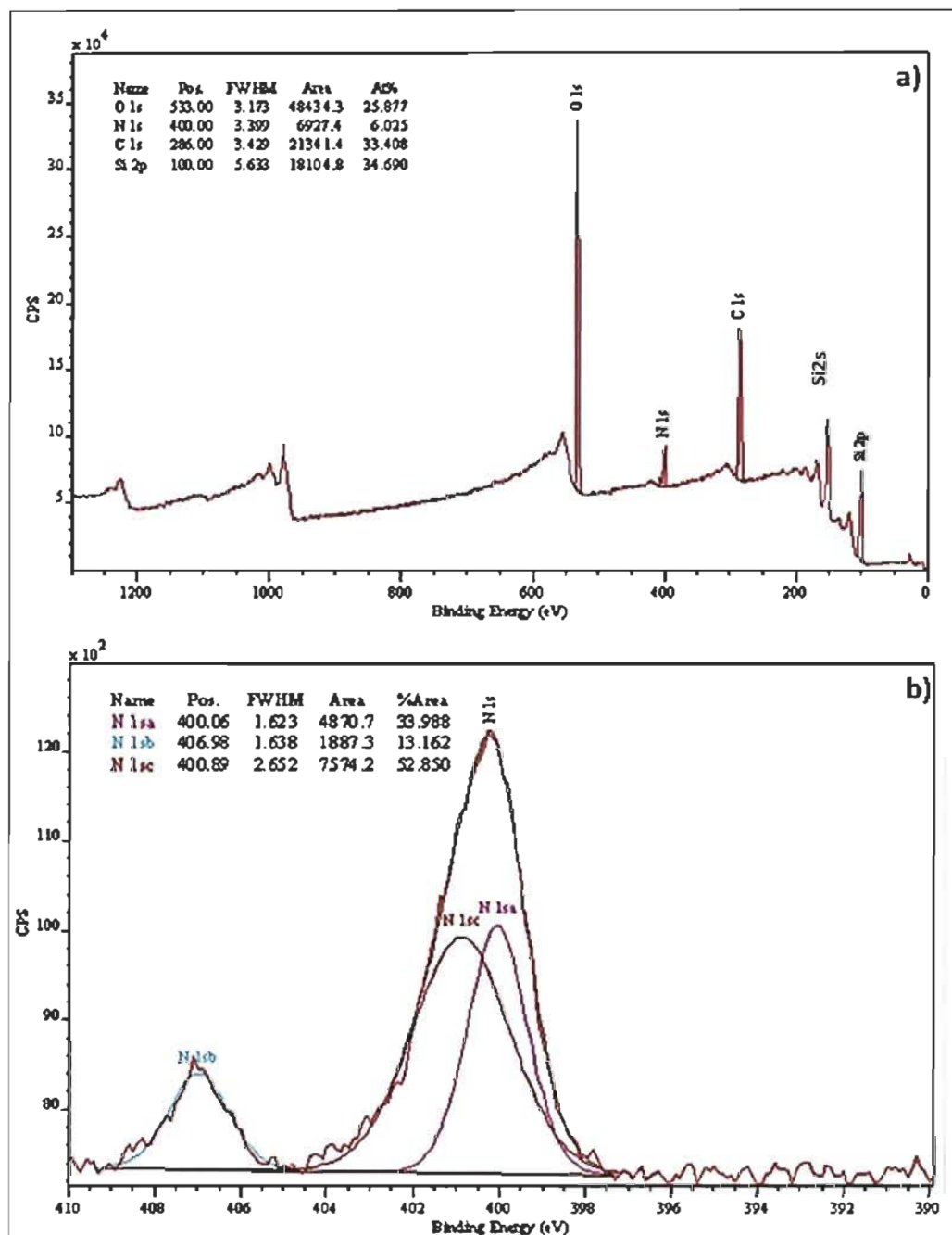


Figure 4.12 (a) Spectre XPS des plaques d'APS-imine, (b) spectre N_{1s} de la surface APS-imine

4.2.2 Silanisation des surfaces traitées par la silice colloïdale

4.2.2.1 Optimisation des conditions de formation de la silice colloïdale

Les nanoparticules de silice colloïdale préparées par la méthode de Stöber ont été déposées sur la surface des plaques de silicium pour augmenter le nombre de groupements hydroxyles. La cinétique de croissance de ces précipités et la structure du film formé ont été étudiées par la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons choisi la déposition de la silice colloïdale sur la surface des plaques de silicium pour augmenter le nombre de sites actifs qui favorisera par la suite la silanisation et réalisera l'adsorption des contaminants de l'eau blanche. La Figure 4.13 montre des images MEB des nanoparticules de silice colloïdale formées sur les plaques de silicium pour diverses conditions expérimentales (section 3.3.2.1) indiquant un contraste important dans la morphologie.

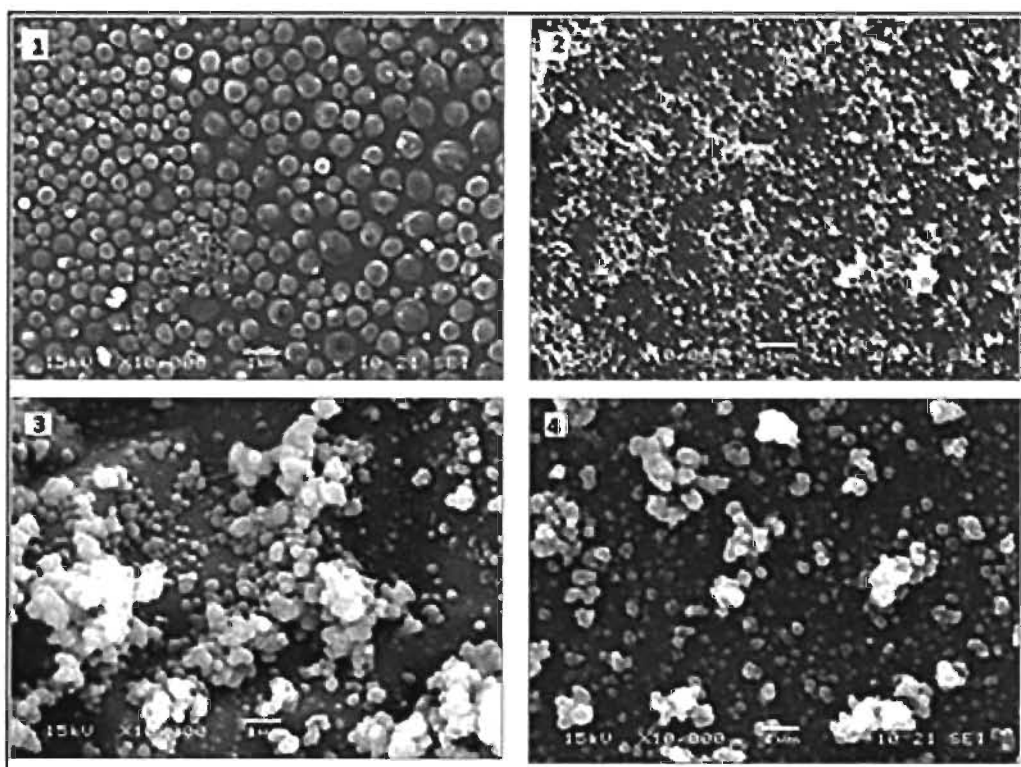


Figure 4.13 Images MEB des nanoparticules de silice colloïdale déposées sur la surface du substrat à des concentrations différentes de NH_4OH et TEOS

Les films formés dans la condition 1 conduisent à un arrangement très lisse et assez ordonné de silice colloïdale et également une bonne dispersion, tandis que les films obtenus dans les conditions 2, 3 et 4 sont rugueux et non-uniformes. Ces films sont caractérisés par des microstructures convexes de deux tailles différentes sur la surface des plaques de silicium. Les grandes structures convexes du film sont d'environ 500 nm tandis que les petites structures sont de quelques dizaines de nanomètres.

Les images MEB prouvent que la croissance du précipité de la silice colloïdale sur la surface des plaques de silicium augmente avec la concentration en TEOS et NH_4OH . Cette augmentation mène à l'accumulation d'agrégats des particules de silice colloïdale et la formation de multicouches qui limitent la diffusion des espèces actives sur la surface (Figure 4.14).

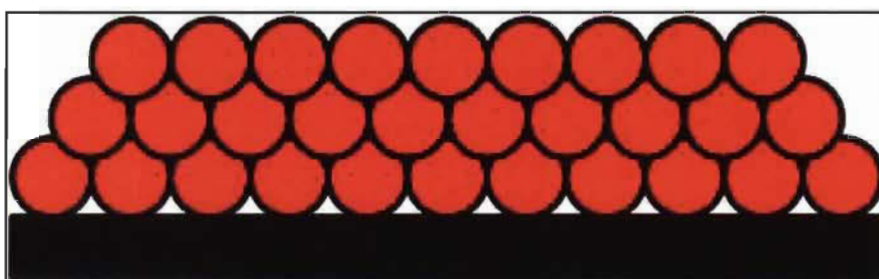


Figure 4.14 Formation des multicouches sur la surface des plaques de silicium

Les mesures de l'angle de contact nous indiquent que les films formés sur la surface des plaques de silicium sont hydrophiles. L'angle de contact diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en TEOS et NH_4OH passant de 36° à 0° (Figure 4.15). La goutte s'étale totalement sur la surface, ce qui signifie que l'angle de contact est très hydrophile au voisinage de 0° à cause de la présence de plusieurs hydroxyles sur la surface.

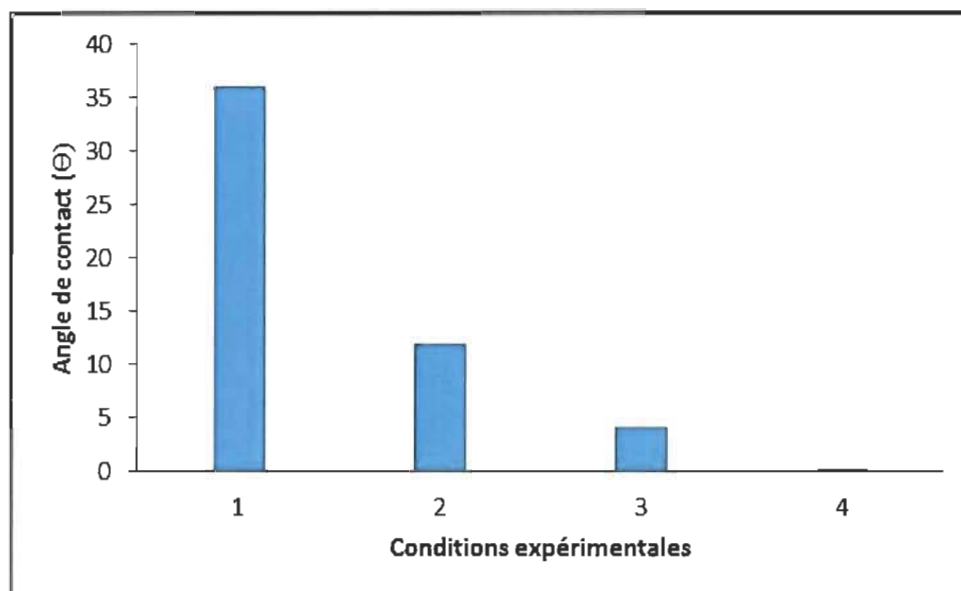


Figure 4.15 Effet de la concentration en TEOS et NH_4OH sur l'angle de contact du substrat

Les valeurs de l'angle de contact diminuent de 36° à 0° indiquent la présence de plusieurs groupes hydroxyles sur la surface. L'angle de contact diminue pour atteindre 0° s'agirait de l'étalement total de la goutte sur la surface des plaques de silicium. D'après le caractère hydrophile très élevé dans la condition 4, elle semble être l'optimale favorisant la silanisation.

4.2.2.2 Silanisation des surfaces traitées par APTES/APHS/APS

Les plaques de silicium traitées par la silice colloïdale (condition 1) sont ensuite été silanisées par l'APTES. L'XPS a été utilisée pour confirmer l'augmentation des pourcentages de l'azote (N) et l'oxygène (O) après le traitement de la surface par la silice colloïdale (Figure 4.15).

La Figure 4.16 montre que les pourcentages d'azote (N) et d'oxygène (O) ont augmenté de 2,57 à 4,67 et de 33,29 à 36,82 respectivement. Le pourcentage du silicium (Si) a

diminué à cause de sa contribution dans le pourcentage atomique. Le pic de l'azote a été déplacé de 400 à 398 eV après le traitement de la surface par la silice colloïdale.

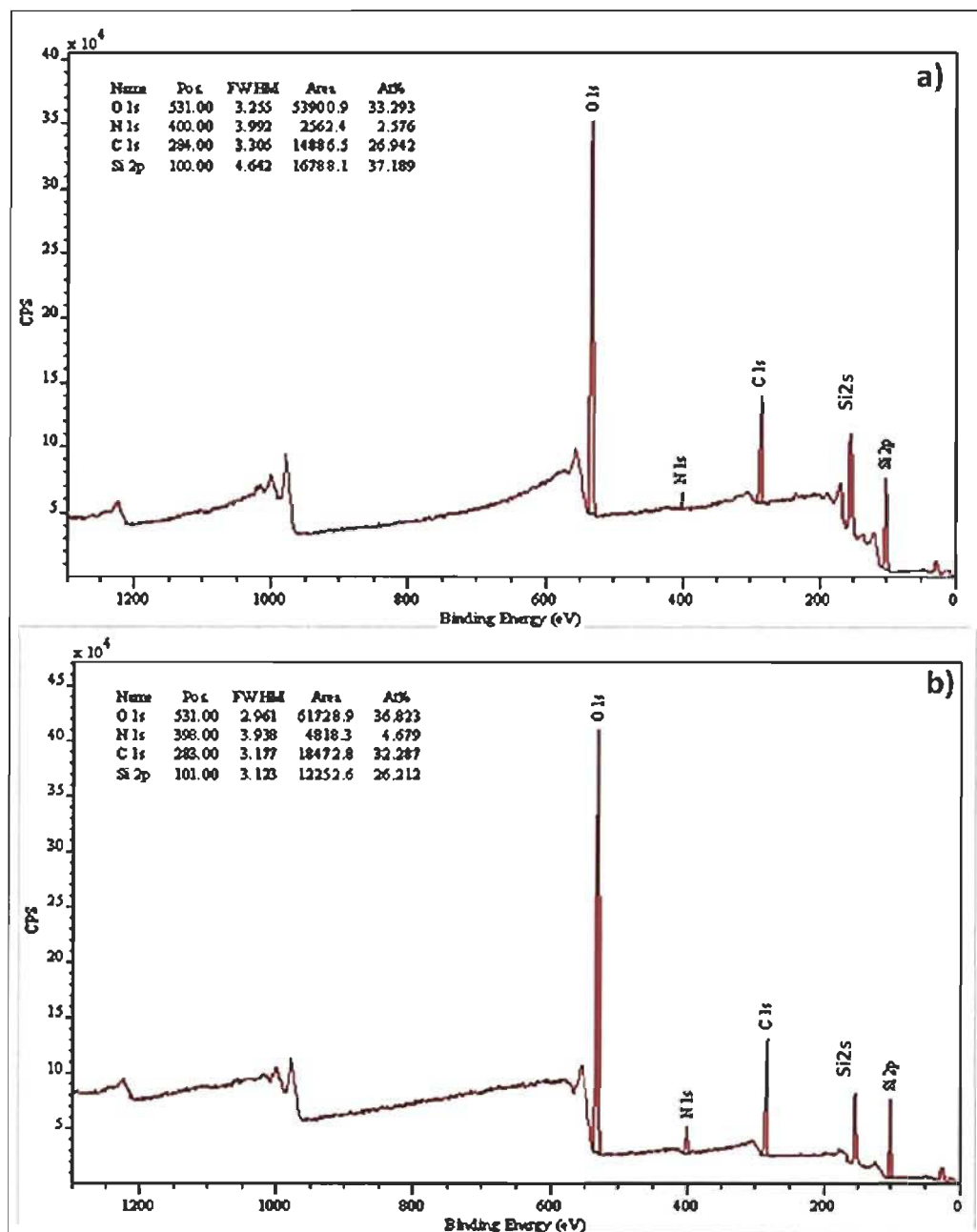


Figure 4.16 Spectre XPS (a) avant le traitement par la silice colloïdale, b) après le traitement par la silice colloïdale

Ces résultats indiquent que la déposition de la silice colloïdale sur la surface des plaques de silicium favorise la présence des groupements hydroxyles (OH) qui augmentent le taux de silanisation et ainsi l'obtention de plusieurs groupes d'amines sur la surface. Nous avons étudié aussi la silanisation par l'APHS et l'APS sur des plaques de silicium traitées par la silice colloïdale afin de déterminer l'effet de la structure moléculaire des silanes sur le nombre d'amines présents sur la surface.

4.2.2.3 Quantification des amines par spectrophotométrie UV/visible

La quantification des groupes amines primaires des organosilanes APTES/APHS/APS après la déposition de la silice colloïdale (conditions 1, 2, 3, 4) (paragraphe 3.3.2.1) sur la surface des plaques de silicium est représentée dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Quantification des groupes amines des surfaces préalablement traitées par la silice colloïdale

Condition	APTES	APHS	APS
	Nombre d'amine par nm ²		
1	3	5	7
2	4	4	4
3	2	2	3
4	8	18	22

Pour la condition 4, les valeurs des groupes amines par nm² sont très élevées pour tous les silanes atteignant 8, 18 et 22 respectivement. Ces valeurs correspondent à des agrégats de silice colloïdale formés sur la surface des plaques de silicium comme il a été montré à la Figure 4.13. Pour l'APHS et l'APS, le nombre d'amine diminue en fonction de l'augmentation de la concentration des particules de la silice colloïdale sur la surface. Pour la condition 1, l'APHS présente cinq groupements amine par nm², valeur supérieure à celle l'APTES en raison de sa structure chimique aromatique qui donne une

bonne stabilité sur la surface. L'APS présente la valeur la plus élevée de groupes amines par nm^2 en comparaison avec l'APTES et l'APHS. Cette valeur supérieure est due à la présence de trois amines dans sa structure chimique. Ces résultats sont en accord avec les conclusions obtenues par les mesures de l'angle de contact. D'après cette quantification, on peut estimer que la condition 1 favorise plusieurs groupes d'amines sur la surface dans les trois organosilanes APTES, APHS et l'APS. Ces résultats sont également en accord avec les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB).

En général, le nombre de groupes d'amines est plus important dans le cas de la silanisation des plaques traitées par la silice colloïdale comparativement aux plaques non traitées ne présentant que trois groupes d'amines maximum par nm^2 dans le cas d'APS. Ces résultats montrent que la déposition de la silice colloïdale sur la surface des plaques de silicium permet l'obtention de plusieurs sites actifs capables de favoriser l'étape de la silanisation. Les constatations résultantes de la silanisation du substrat traité par la silice colloïdale montrent que la condition 1 correspond à un optimum d'efficacité de silanisation ainsi que la déposition de la silice colloïdale en surface.

4.3 Fonctionnalisation des surfaces par des organosilanes d'ammonium quaternaire

4.3.1 Silanisation des surfaces non traitées par la silice colloïdale

Dans cette section, nous avons proposé la silanisation des plaques de silicium par des organosilanes porteur d'amine quaternaire (NH_4^+) (TMAC, TDDMAC, ODDMAC) pour introduire en surface la fonction ammonium qui est caractérisée par une grande polarisabilité comparativement à NH_2 (organosilanes de la section 4.2) et qui servira à adsorber les contaminants de l'eau blanche.

Ces organosilanes diffèrent seulement par la longueur de la chaîne d'hydrocarbure [137]. Les mesures de l'angle de contact du substrat traité par TMAC ($3,5 \times 10^{-4}$ mol) caractérisé par une courte chaîne carbonée (CH_3) sont représentées à la Figure 4.17.

Les valeurs de l'angle de contact diminuent en fonction du temps de 5° à 2°, ce qui indique l'addition de la fonction ammonium à la surface des plaques de silicium. Cette fonction est très hydrophile par rapport à la fonction NH_2 des organosilanes APTES/APHS /APS. Ces résultats montrent que les films formés à partir de TMAC sont hydrophiles. Le TMAC, grâce à sa courte chaîne carbonée (CH_3), pourrait être bien orienté en surface des plaques.

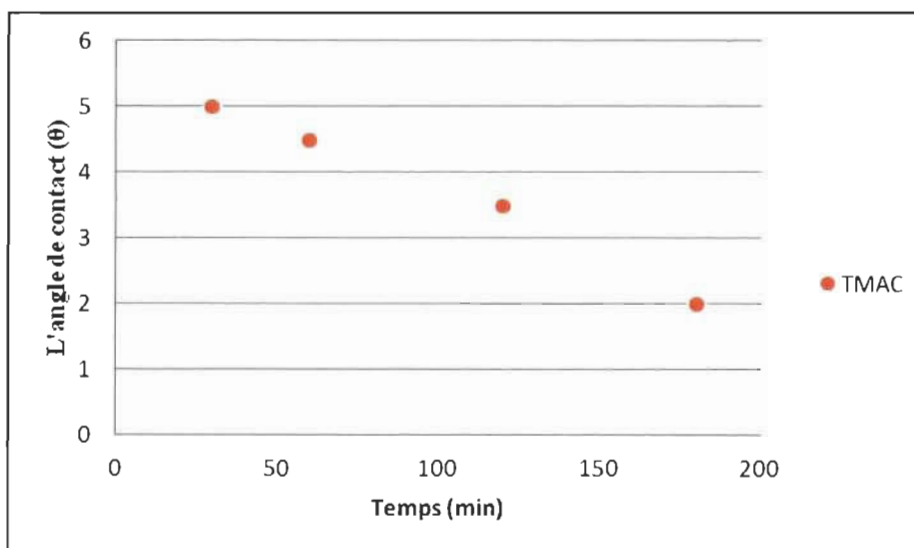


Figure 4.17 Variation de l'angle de contact du substrat traité par TMAC en fonction du temps

L'XPS des films formés confirme la présence d'azote (N), de chlore (Cl) et du carbone (C) sur la surface des plaques de silicium avec un pourcentage respectivement de 4,73, 5,97 et 66,98. Les pourcentages de l'oxygène (O) et du silicium (Si) sont faibles indiquant que la surface des plaques de silicium est presque totalement silanisées (Figure 4.18 (a)). La déconvolution du spectre N(1s) montre l'apparition de deux pics N(1s_a) et N(1s_b) à 400,74 et 397,77 respectivement. Ces deux pics indiquent les types de liaisons d'azote (N) présente sur la surface des plaques de silicium (Figure 4.18 (b)). Les résultats de la spectroscopie de photoélectrons (XPS) confirment les résultats obtenus par la mesure de l'angle de contact.

On a également étudié la silanisation des plaques de silicium par d'autres organosilanes porteurs des amines quaternaires avec une longue chaîne carbonée comme TDDMAC (14 carbones) et ODDMAC (18 carbones).

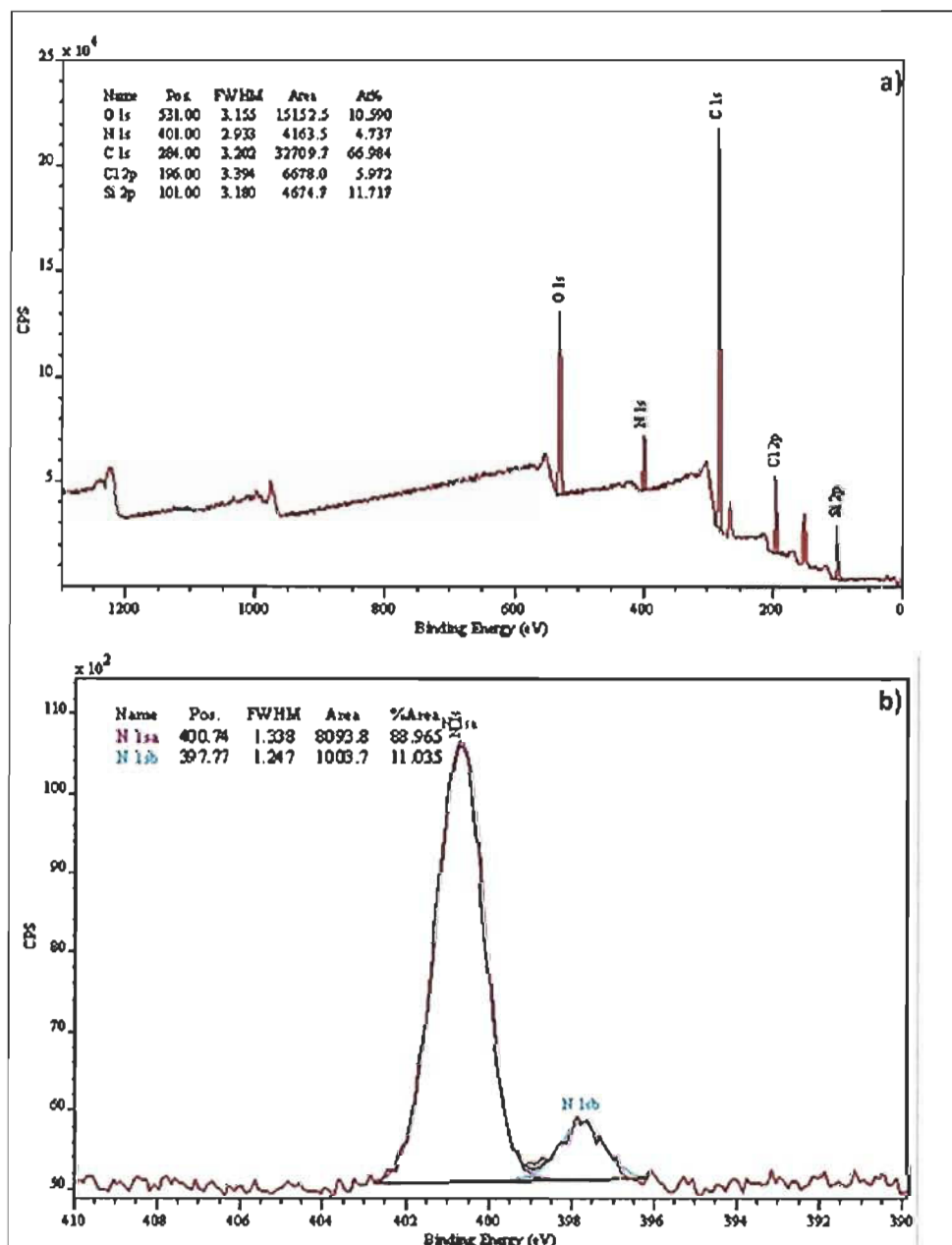


Figure 4.18 a) Spectre XPS de la surface du substrat silanisée par TMAC, b) spectre d'azote N_{1s} de la surface silanisée

Ces organosilanes ont été choisis pour déterminer l'effet de la longueur des chaînes d'hydrocarbure sur la structure des plaques de silicium. La variation de l'angle de contact en fonction du temps de silanisation du substrat par TDDMAC et ODDMAC est représentée dans la Figure 4.19. Les résultats indiquent que les valeurs de l'angle de contact du TDDMAC sont supérieures à celle de l'ODDMAC. Ces résultats prouvent que le TDDMAC s'attache plus sur la surface que l'ODDMAC.

L'augmentation de la chaîne carbonée dans l'ODDMAC et TDDMAC peut induire l'encombrement stérique de telle sorte que ces silanes sont préférentiellement orientés vers le plan horizontal de la surface plutôt que le plan vertical de celle-ci. Ces résultats montrent que TMAC et TDDMAC s'attachent en plus grand nombre sur la surface du substrat que l'ODDMAC.

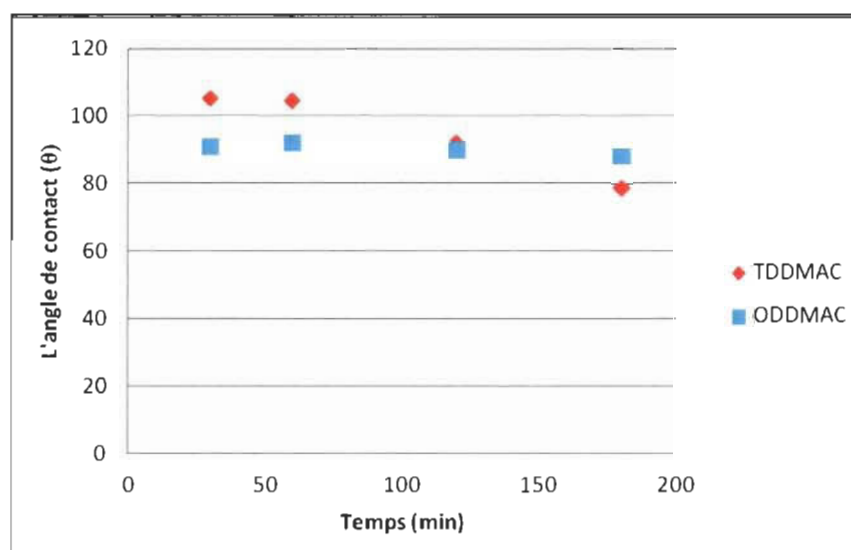


Figure 4.19 Effet des silanes TDDMAC et ODDMAC sur l'angle de contact du substrat

Les Figure 4.17 et Figure 4.19, nous montrent que le temps optimum pour réaliser la silanisation par les silanes TMAC, TDDMAC, ODDMAC est de deux heures. La variation de l'angle de contact du substrat en fonction de la concentration des silanes (TMAC, TDDMAC, ODDMAC) est présentée dans la Figure 4.20.

Les valeurs de l'angle de contact pour ces trois silanes atteignent un optimum correspondant à la saturation. Au-delà de ce dernier, on constate une diminution rapide de l'angle de contact ce qui confirme le détachement des silanes. Les valeurs de l'angle de contact du substrat silanisé par l'ODDMAC sont toujours plus faibles que le TDDMAC lors de l'étude de l'influence de l'augmentation de la concentration des silanes sur l'angle de contact des plaques de silicium. Ces résultats prouvent que la longue chaîne carbonée de l'ODDMAC empêche l'accès des molécules à la surface. D'après la Figure 4.20, le nombre de moles des silanes (TMAC, TDDMAC, ODDMAC) pour réaliser une silanisation optimale sur la surface des plaques de silicium sont $7,1 \times 10^{-4}$, $4,0 \times 10^{-4}$ et $3,5 \times 10^{-4}$ mol, respectivement. La baisse de l'angle de contact est due au détachement total des couches d'organosilanes, les plaques de silicium reviennent alors à l'état vierge (angle de contact au voisinage de 58°).

Les résultats obtenus par XPS nous confirment que les pourcentages de l'azote (N) et du chlore (Cl) diminuent en fonction de la longueur de la chaîne carbonée des organosilanes d'ammonium quaternaire (TMAC à ODDMAC) tandis que le pourcentage du carbone a simplement augmenté en fonction de la chaîne carbonée des organosilanes (Tableau 4.3). Ces résultats obtenus par les mesures de l'angle de contact nous démontrent ainsi que la longue chaîne carbonée diminue avec le taux de silanisation sur la surface. Nous pouvons donc conclure que le meilleur silane permettant de fixer un plus grand nombre des groupements amines quaternaires en surface est le TMAC.

Tableau 4.3 Pourcentages atomiques après silanisation par TMAC, TDDMAC, ODDMAC

Pourcentage (%)	N %	Cl %	C %
TMAC	4,73	5,97	66,98
TDDMAC	3,90	4,70	70,00
ODDMAC	3,18	3,20	75,58

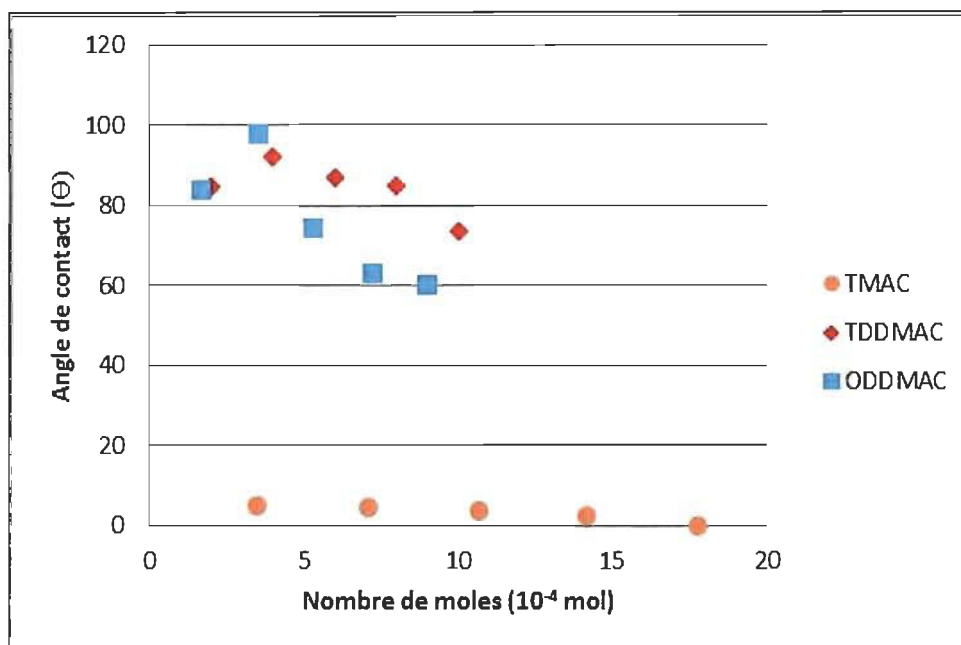


Figure 4.20 Effet de la concentration des silanes sur l'angle de contact du substrat

4.3.1.1 Quantification des amines quaternaires par dosage conductimétrique

Le nombre de groupe triméthylammonium a été évalué par titrage conductimétrique des ions chlorures avec l' AgNO_3 (10^{-6} M), en supposant la présence d'un contre ion chlorure par groupe triméthylammonium. Le changement de la conductivité est dû à la précipitation de l' AgCl jusqu'à le point d'équivalence. Au-delà de ce point, la conductivité augmente en raison de l'addition des ions Ag^+ dans le milieu.

La quantification par dosage conductimétrique a été réalisée uniquement avec le silane TMAC qui présente une courte chaîne carbonée tandis que les deux autres silanes TDDMAC et ODDMAC n'ont pas été détecté à cause de la très faible quantité de silane déposée sur la surface. La Figure 4.21 illustre des courbes représentatives d'un dosage conductimétrique du silane TMAC pour différentes concentrations. À la Figure 4.21, nous pouvons constater que la conductivité de la solution diminue pour toutes les

concentrations lors de la réaction avec AgNO_3 jusqu'à ce que tous les ions chlorures excessifs soient consommés. Au-delà de ce point, l'addition d' AgNO_3 augmente la conductivité de la solution.

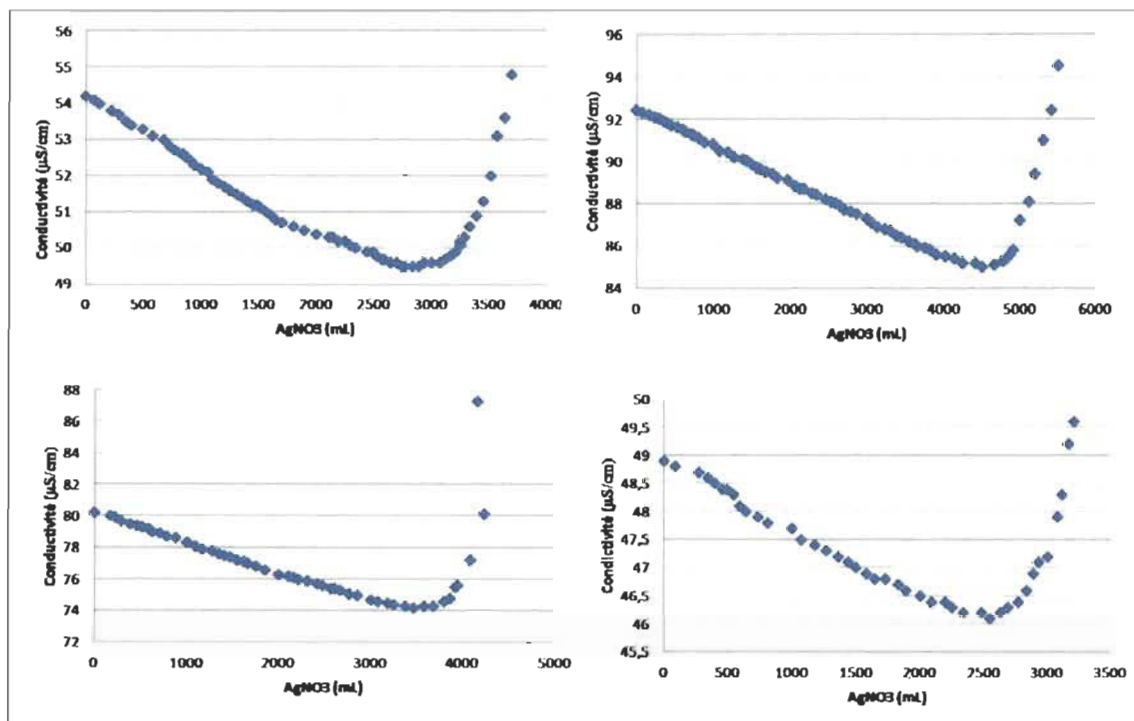


Figure 4.21 Courbes de titrage conductimétrique du substrat non traité + TMAC avec AgNO_3 (10^{-6} M), a) $3,5 \times 10^{-4}$ mol, b) $7,1 \times 10^{-4}$ mol, c) $10,7 \times 10^{-4}$ mol, d) $17,8 \times 10^{-4}$ mol.

Le point d'équivalence est déterminé à partir de l'intersection des deux parties linéaire de chaque graphique. Le nombre de groupe triméthylammonium est déterminé à l'aide de l'Équation 4.1.

$$N = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_A}{S_p} \quad \text{Équation 4.1}$$

où

N Nombre de groupe triméthylammonium par nm^2

C_{AgNO_3}	Concentration d'AgNO ₃ , mol/L
V_{AgNO_3}	Volume ajouté au point d'équivalence, mL
N_A	Constante d'Avogadro= $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
S_p	Surface spécifique de la plaque de silicium, cm ²
1 cm^2	10^{14} nm^2

Les résultats du dosage conductimétrique du TMAC pour toutes les concentrations ainsi que la quantification du nombre de groupements triméthylammonium par nm² sont présentés au Tableau 4.4.

Tableau 4.4 Résultats du dosage conductimétrique du silane TMAC

Nombre de moles du TMAC (10^{-4} mol)	3,5	7,1	10,7	14,2
C_{AgNO_3} (10^{-6} mol/L)	1	1	1	1
V_{AgNO_3} (mL)	3	5,27	3,24	2,21
S_p (cm ²)	6	7,89	9	6,5
N	3	4	2	1

Les résultats nous permettent de conclure que l'augmentation de la concentration du TMAC sur la surface favorise l'accroissement du nombre de groupements triméthylammonium jusqu'à un optimum de 4 groupements amine quaternaire par nm². Ce nombre de groupement obtenu (4) est suffisant pour l'application proposé

comparativement au silane optimale obtenu avec l'APS (3 amines/nm²) (section 4.2.1.1). Ce dernier possède trois groupements amine dans sa structure chimique tandis que le TMAC présente seulement une fonction NH₄⁺ et présente plus d'amines sur la surface que l'APS. Par la suite, on constate une diminution rapide du groupe amine à 1 amine quaternaire par nm². Ce résultat nous indique qu'une concentration élevée du silane induit la formation des agrégats qui limitent l'accès des molécules sur la surface des plaques de silicium. Le silane TMAC présentant un nombre élevé de groupements amine sur la surface des plaques de silicium nous permet de supposer qu'il adsorbera plus efficacement les contaminants modèles de l'eau blanche.

4.3.2 Silanisation des surfaces traitées par la silice colloïdale

L'optimisation des conditions de silice colloïdale et la silanisation des surfaces par les silanes TMAC, TDDMAC et ODDMAC ont été présentés dans les sections précédentes. Dans cette partie, nous avons étudié la silanisation des plaques de silicium traitées par la silice colloïdale selon la condition 1. Les résultats de mesure de l'angle de contact des sur Figure 4.22. Pour le TMAC, les valeurs de l'angle de contact sont plus élevées dans le cas des surfaces traitées comparativement aux substrats non traitées par la silice colloïdale (voir Figure 4.17) en raison de l'augmentation du nombre de liaisons Si-O-Si sur la surface. Les valeurs de l'angle de contact correspondant au traitement par TMAC sont toujours hydrophiles malgré la présence de silice colloïdale sur la surface, ce qui nous indique que le TMAC s'attache facilement sur la surface grâce à sa courte chaîne carbonée.

Les valeurs de l'angle de contact du TDDMAC et ODDMAC sont faibles dans le cas des surfaces traitées en comparaison avec des surfaces non traitées (voir Figure 4.19). Ces résultats nous démontrent que plusieurs groupements hydroxyles n'ont pas réagi avec les deux silanes TDDMAC et ODDMAC à cause de la longueur de leur chaîne carbonée qui a pour effet de limiter l'accès aux hydroxyles des plaques de silicium (empêchement stérique). Nous pouvons conclure en analysant ces résultats que la déposition de la silice colloïdale sur la surface favorise la présence de groupements hydroxyles à la surface, par

contre ces derniers ne sont pas toujours accessibles et l'efficacité de la silanisation est fonction du type des silanes utilisés.

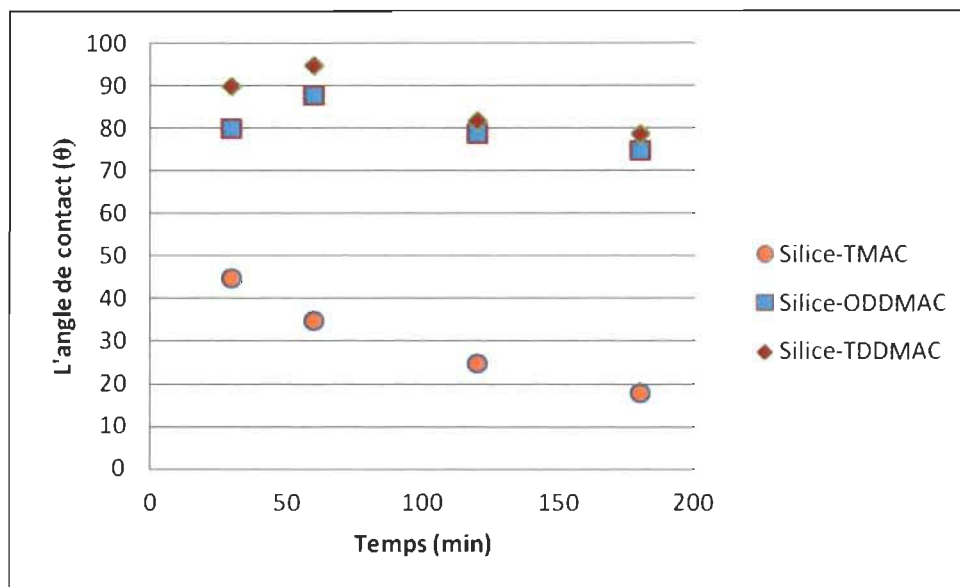


Figure 4.22 Effet des silanes sur l'angle de contact du substrat traité par la silice colloïdale en fonction du temps

Les résultats d'XPS des surfaces traitées par la silice colloïdale (condition 1) et silanisées par TMAC, TDDMAC et ODDMAC sont présentés dans le Tableau 4.5.

Les pourcentages de l'azote (N), du chlore (Cl) et du carbone (C) sont élevés dans le cas de la silanisation des plaques de silicium traitées par rapport aux surfaces non traitées par la silice colloïdale. Les pourcentages de l'azote et du chlore décroissent en fonction de la longueur de la chaîne carbonée en passant du TMAC à l'ODDMAC, ce qui démontre que la longue chaîne carbonée provoque une restriction du nombre de groupements amines quaternaires sur la surface.

Tableau 4.5 Pourcentage atomique des surfaces traitées par la silice colloïdale et silanisées par TMAC, TDDMAC et ODDMAC

Pourcentage (%)	N	Cl	C
TMAC	4,73 ± 0,05	5,97 ± 0,39	66,98 ± 4,90
TDDMAC	3,90 ± 0,75	4,70 ± 0,53	70,00 ± 6,01
ODDMAC	3,18 ± 0,72	3,20 ± 0,51	75,85 ± 7,68
Silice-TMAC	5,41 ± 0,72	6,59 ± 0,46	61,61 ± 5,41
Silice- TDDMAC	4,83 ± 0,60	5,70 ± 0,35	68,00 ± 5,65
Silica-ODDMAC	3,86 ± 0,63	4,6 ± 0,48	77,00 ± 4,66

4.3.2.1 Quantification des amines quaternaires par dosage conductimétrique

La quantification des amines quaternaires s'est effectuée par dosage conductimétrique avec AgNO_3 (10^{-6} M) comme dans la partie précédente. Malgré l'incorporation de la silice colloïdale sur la surface des plaques de silicium dans le but d'augmenter la surface spécifique avant la silanisation par TMAC, TDDMAC et ODDMAC, la détection des groupements amine par dosage conductimétrique n'a pu être réalisée que pour la silanisation du substrat traité par TMAC à cause de la très faible quantité de TDDMAC et ODDMAC présente sur la surface. Les résultats du dosage conductimétrique des surfaces traitées par la silice colloïdale (condition 1) et silanisées par TMAC pour différentes concentration sont représentés dans la Figure 4.23.

Les résultats du dosage conductimétrique du substrat traité + TMAC ainsi que la quantification du nombre d'amines sont présentés dans le Tableau 4.6. Le nombre de

groupes amines quaternaires du substrat traité + TMAC augmente atteignant un optimum de huit amines par nm^2 . Ce nombre d'amines obtenu (8) sur la surface est suffisant pour l'application proposée comparativement aux surfaces traitées et silanisées par l'APS parce que ce dernier contient 3 amines dans sa structure chimique tandis que le TMAC contient seulement une fonction NH_4^+ et présente plus d'amines sur la surface des plaques de silicium. La décroissance jusqu'à trois amines par nm^2 en raison de la croissance de la concentration du silane TMAC sur la surface des plaques de silicium qui induit la formation d'agréats provoquant le détachement des silanes de la surface.

Tableau 4.6 Résultats du dosage conductimétrique et quantification de nombre d'amines des surfaces TMAC-Silice

Nombre de moles du TMAC-Silice (10^{-4} mol)	3,5	7,1	10,7	14,2
C_{AgNO_3} (10^{-6} mol/L)	1	1	1	1
V_{AgNO_3} (mL)	7,58	8,73	4,84	3,62
S_p (cm^2)	9,13	6,57	7,8	7,26
N_{silice}	5	8	4	3

En analysant les résultats de la quantification, nous pouvons constater que le silane TMAC présente plus de groupements amines par nm^2 que la valeur optimale d'APS (7 amines/ nm^2) de la partie précédente.

De plus, le TMAC contient une amine quaternaire qui pourrait éventuellement favoriser l'adsorption des contaminants modèle de l'eau blanche. La déposition de silice colloïdale sur la surface des plaques de silicium augmente le nombre des sites actifs qui favorise la croissance du taux de silanisation pour tous les silanes étudiés. L'efficacité de

silanisation des surfaces traitées par la silice colloïdale dépend fortement de la structure moléculaire des silanes. L'objectif de notre travail est de synthétiser un support solide avec une grande surface spécifique et les résultats des surfaces traitées et silanisées par TMAC sont suffisants pour avoir de l'adsorption.

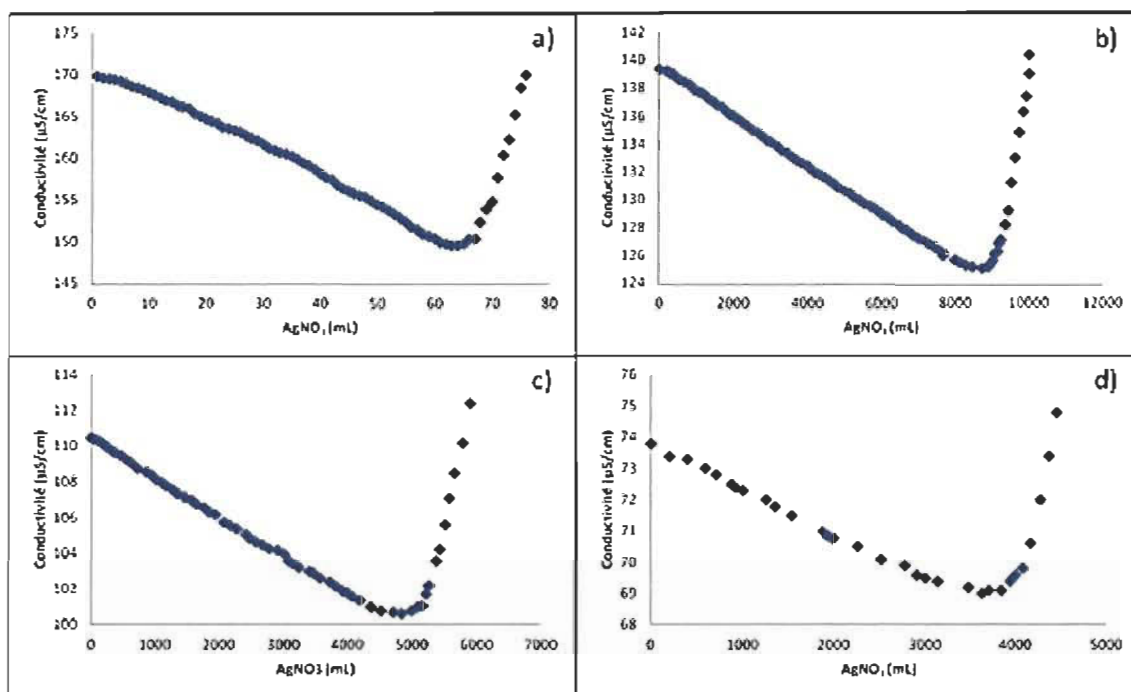


Figure 4.23 Courbes de titrage conductimétrique du substrat traité + TMAC, a) $3,5 \times 10^{-4}$ mol, b) $7,1 \times 10^{-4}$ mol, c) $10,7 \times 10^{-4}$ mol, d) $17,8 \times 10^{-4}$ mol.

4.4 Greffage d'un polymère cationique par ATRP

L'efficacité du greffage dépend directement de la quantité disponible de groupements hydroxyles sur la surface des plaques de silicium. Le greffage d'un polymère cationique sur la surface a été effectué par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Le processus comprend deux étapes. Tout d'abord, la fonctionnalisation de la surface puis la polymérisation ATRP du MeDMA à partir de la surface fonctionnalisée.

4.4.1 Fonctionnalisation de la surface

La fonctionnalisation de la surface est une étape primordiale dans la polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP). La fonctionnalisation de la surface est réalisée par estérification des fonctions hydroxyles présents à la surface des plaques de silicium avec le bromure de 2-bromoisobutyryle en présence de triméthylamine. Nous avons fait varier le temps de la réaction de fonctionnalisation de la surface des plaques de silicium de 12 à 48 heures (Figure 4.24).

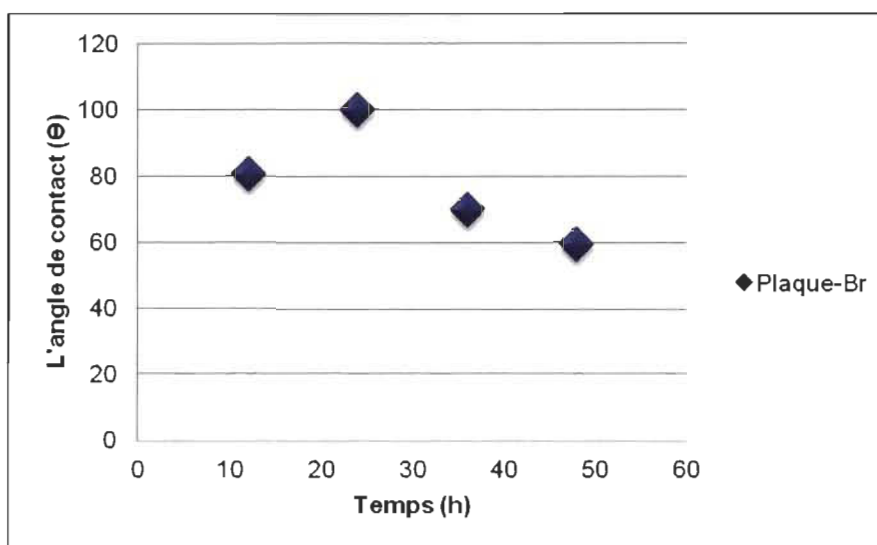


Figure 4.24 Angle de contact en fonction du temps de réaction de la fonctionnalisation

Les résultats présentés à la Figure 4.24 nous montrent que la surface fonctionnalisée est hydrophobe après 24 h de traitement et redevient hydrophile par la suite. Cette hydrophobicité est due à l'incorporation du brome à la surface des plaques de silicium [138]. Nous pouvons également constater que le temps optimal de la réaction de fonctionnalisation est de 24 heures (100°).

Le spectre XPS des plaques de silicium non fonctionnalisées nous montre seulement deux pics majeurs, le premier à 285 eV correspond à l'énergie de liaison C(1s) et le second pic à 532 eV correspond à l'énergie de liaison O(1s) (Figure 4.25(a)). Le spectre

XPS des plaques de silicium fonctionnalisées par le brome pendant 24 heures montre un pic supplémentaire à 188 eV provenant de l'énergie de Br(3p) avec un pourcentage atomique de 1,15 %, cela nous démontre que les molécules de bromure de 2-bromoisobutyryle sont incorporés avec succès à la surface (Figure 4.25 (b)).

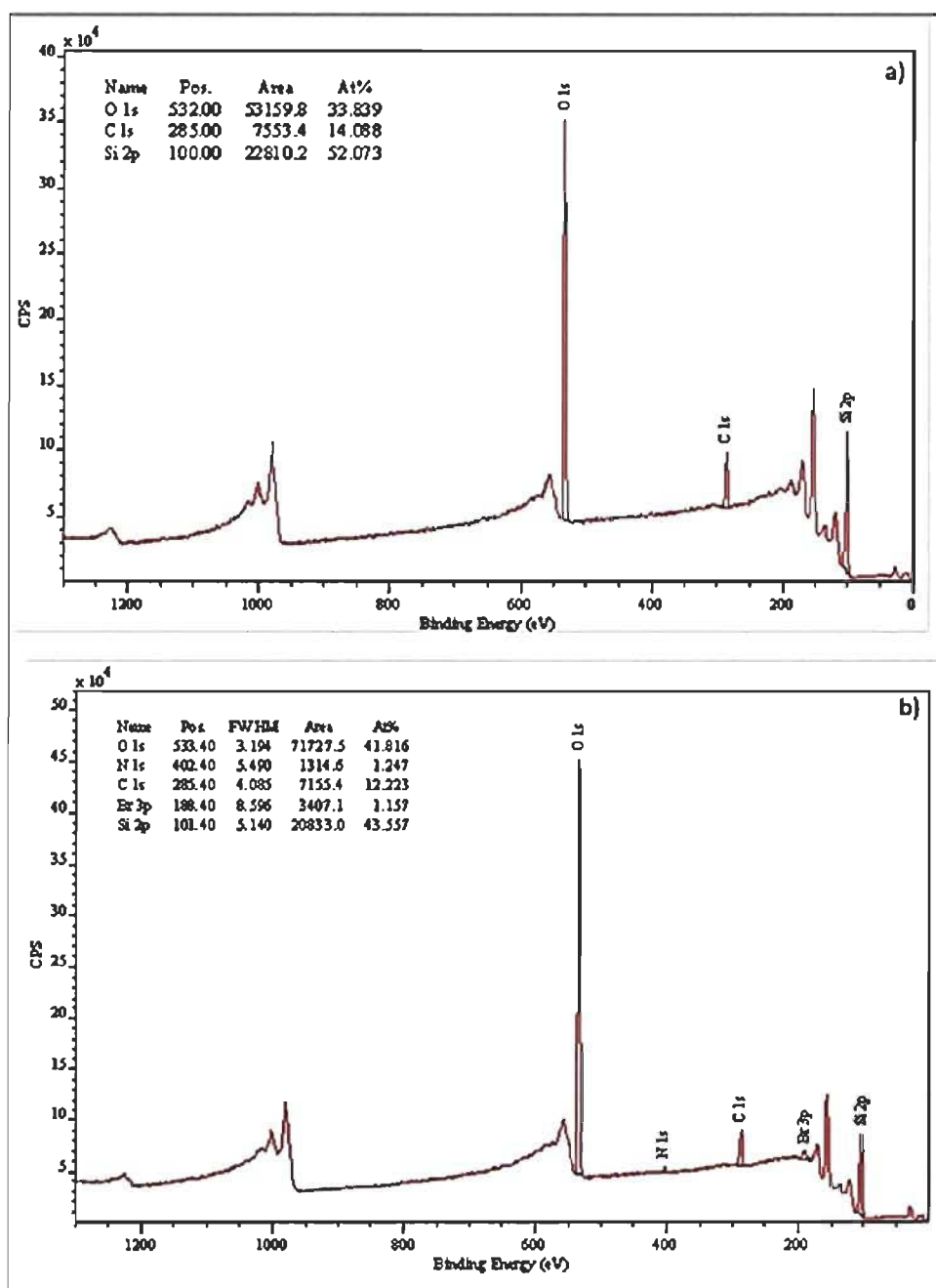


Figure 4.25 a) Spectre des plaques non fonctionnalisées par le bromure, b) spectre des plaques fonctionnalisées avec le bromure.

Nous avons étudié l'effet de la concentration de bromure de 2-bromoisobutyryle selon les conditions F_1 , F_2 , F_3 , sur le taux de fonctionnalisation de la surface des plaques de silicium (Figure 4.26).

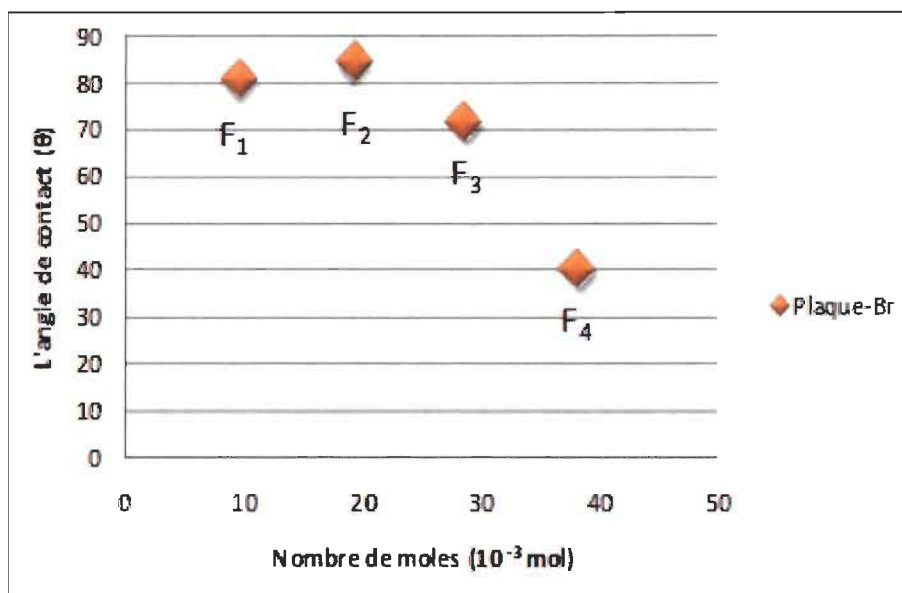


Figure 4.26 Effet de la concentration de bromure sur le taux de fonctionnalisation des surfaces plaques-Br

Nous pouvons remarquer que l'angle de contact augmente en fonction de la concentration du brome atteignant une valeur optimale de $84,59^\circ$. Au-delà de cette valeur, on constate la diminution de l'angle de contact jusqu'à 40° . Nous pouvons conclure que la concentration du bromure fixe le plus grand nombre de brome en surface et favorisera par la suite l'étape de la polymérisation du MeDMA sur la surface des plaques de silicium correspond à la condition F_2 ($19,11 \times 10^{-3} \text{ mol}$).

4.4.2 Polymérisation ATRP de la surface avec le MeDMA

Le MeDMA a été greffé sur les plaques de silicium bromées via la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) comme illustré à la Figure 3.11.

Le temps de la réaction de polymérisation ATRP (condition P_1) a varié de 2 à 48 heures (Figure 4.27). Nous pouvons constater que l'angle de contact diminue faiblement en fonction du temps de la réaction ce qui confirme l'incorporation des ions NH_4^+ sur la surface des plaques de silicium. Le temps optimal pour réaliser la polymérisation de MeDMA sur la surface est deux heures.

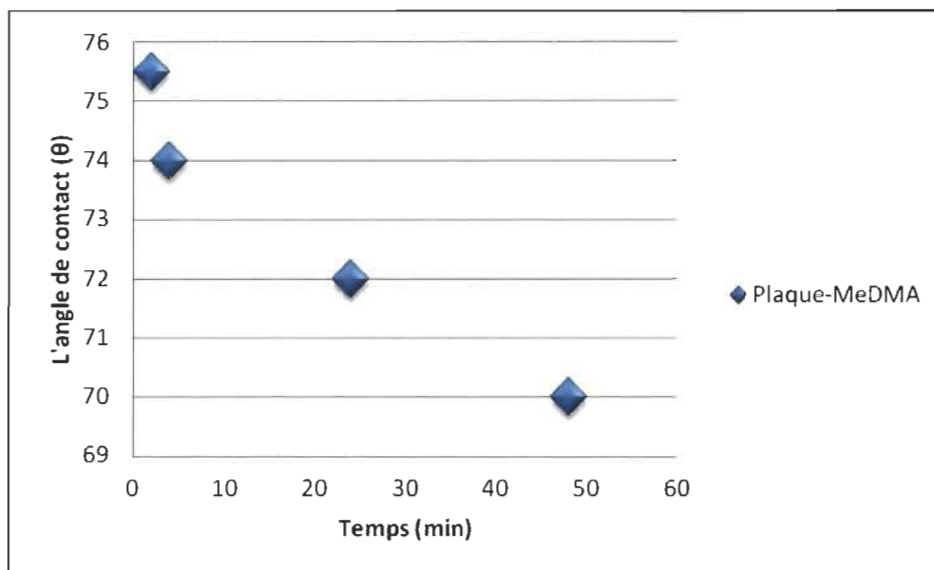


Figure 4.27 Variation du temps de réaction de la polymérisation par ATRP en fonction de l'angle de contact

L'XPS a été réalisée sur les plaques de silicium greffées avec le MeDMA afin de déterminer la composition chimique de la surface que le greffage a apporté. Le spectre XPS montre la disparition du pic Br(3p) et l'apparition de deux nouveaux pics à 402 eV de N(1s) et à 196 eV de Cl(2p) avec un pourcentage atomique de 1,906 et de 2,034 respectivement (Figure 4.28). Le spectre XPS montre aussi l'augmentation du pourcentage du carbone à 26,37 ainsi que la présence de Cu(2p) avec un faible pourcentage atomique de 0,105 provenant soit de CuBr ou de bipyridine qui n'ont pas réagi au cours de la réaction de polymérisation. Ces résultats nous confirment la présence du polymère MeDMA à la surface des plaques de silicium. Certaines études

ont montré qu'après la polymérisation, le brome peut être présent ou non à la surface, dans notre cas il est totalement absent [139].

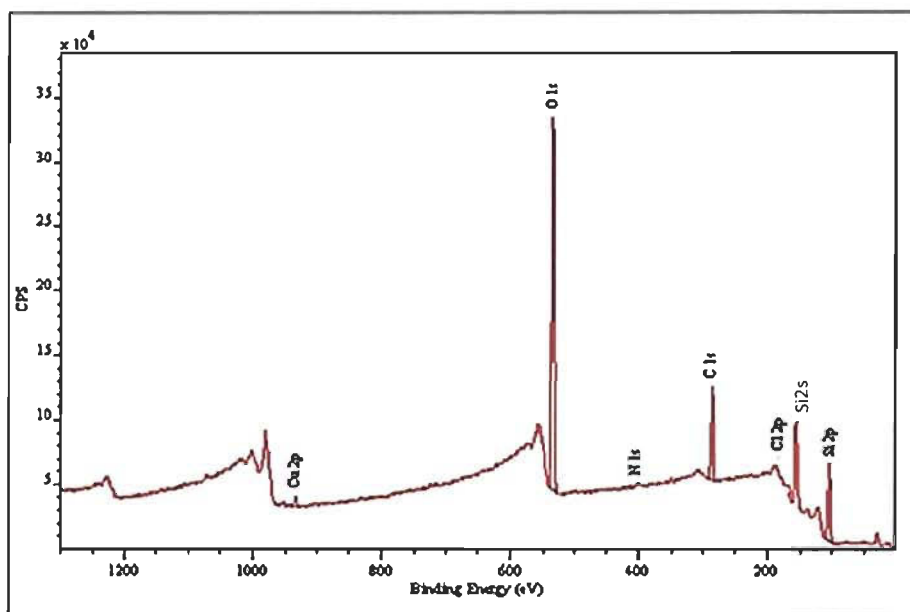


Figure 4.28 Spectre XPS des surfaces plaques-MeDMA

Nous avons étudié la variation de la concentration du MeDMA (P_1 , P_2 , P_3 , P_4) (page 82) sur la surface des plaques de silicium afin de déterminer son influence sur sa polymérisation (Figure 4.29). L'angle de contact augmente en fonction de la concentration du MeDMA jusqu'à une valeur de 102° , ce qui nous indique que le monomère MeDMA est bien incorporé et polymérisé sur la surface.

Par la suite, nous pouvons remarquer une faible décroissance de l'angle de contact, ce qui nous démontre que le polymère MeDMA ne se détache pas facilement de la surface comme dans le cas des silanes précédents.

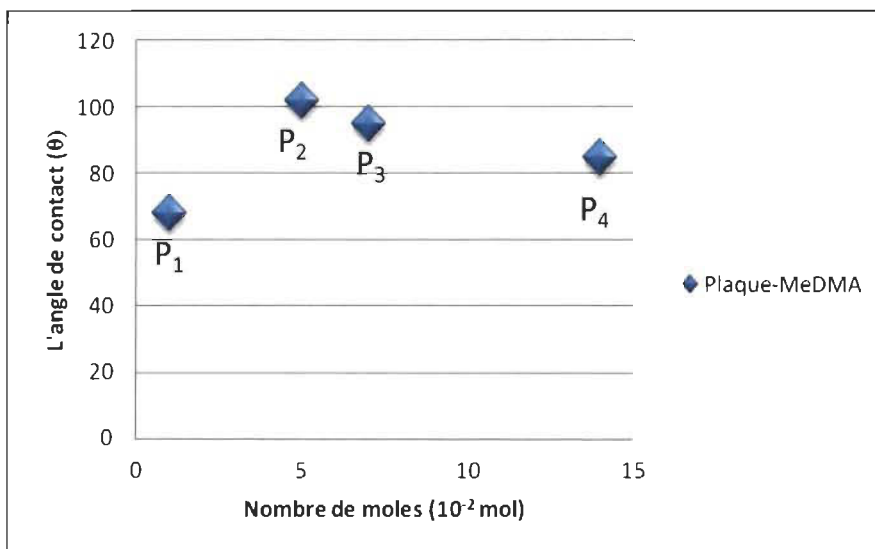


Figure 4.29 Effet de la concentration du MeDMA sur sa polymérisation en surface du substrat

4.4.3 Quantification des amines quaternaires par dosage conductimétrique

La quantification des amines quaternaires greffées par ATRP a également été réalisée par dosage conductimétrique avec AgNO_3 (10^{-6} M). Les courbes de titrage sont présentées dans la Figure 4.30. Les volumes d' AgNO_3 ajoutés au point d'équivalence sont plus élevés dans le cas de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) comparativement à la silanisation par le silane TMAC. Ces résultats nous indiquent que la polymérisation via l'ATRP devrait nous permettre de fixer plusieurs amines quaternaires sur la surface des plaques de silicium. Le nombre d'amines quaternaires présents sur la surface des plaques de silicium polymérisées par MeDMA est calculé à partir de l'Équation 4.1 (Tableau 4.7).

Les résultats obtenus avec la polymérisation du MeDMA en surface nous confirment que le nombre des amines quaternaires sur la surface augmente en fonction de la concentration pour atteindre 8 amines/ nm^2 . Par la suite, on remarque une faible décroissance de nombre d'amines en fonction de la concentration (4 amines/ nm^2). Les

résultats de cette quantification nous indiquent que le polymère MeDMA est plus stable sur la surface des plaques de silicium que les autres silanes.

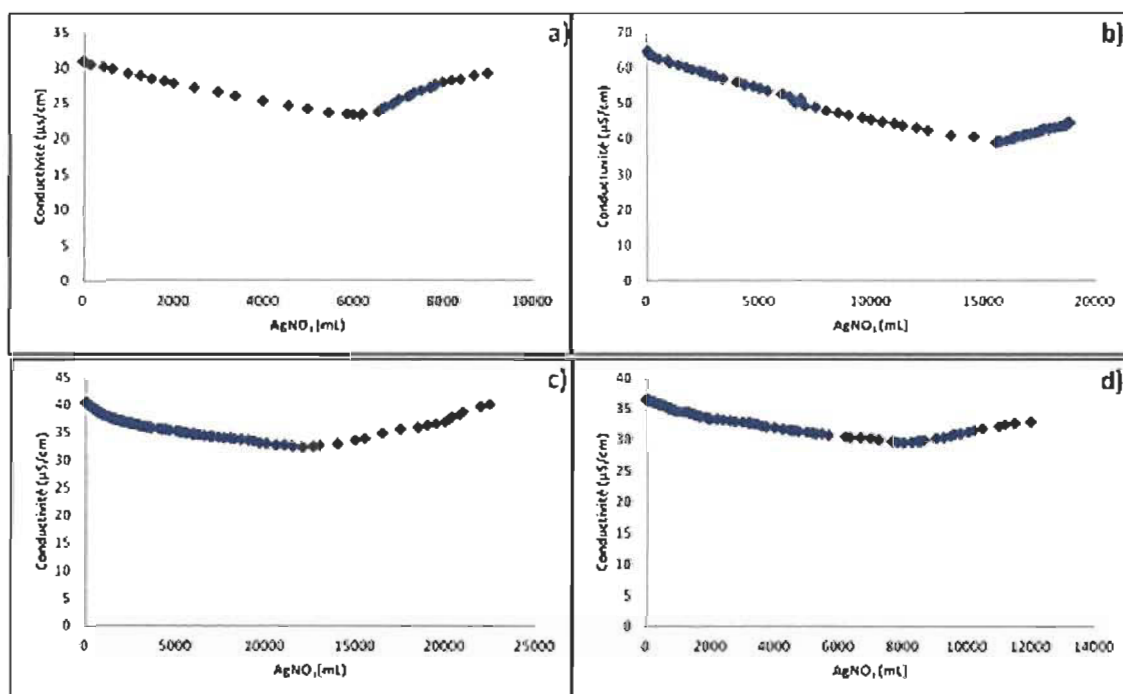


Figure 4.30 Titrage conductimétrique des plaques-MeDMA a) 10^{-2} mol, b) 5×10^{-2} mol, c) 7×10^{-2} mol, d) 14×10^{-2} mol

L'angle de contact et l'XPS des plaques de silicium polymérisées avec MeDMA via la polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) nous confirment que le polymère MeDMA est incorporé et stabilisé sur la surface. Ce dernier est plus difficile à détacher de la surface des substrats comparativement aux silanes en raison de la formation des liaisons covalentes entre le monomère et la surface des plaques de silicium.

La quantification des amines quaternaires de la surface des plaques de silicium greffé par MeDMA nous prouve que l'ATRP donne le plus important nombre d'amines quaternaires en surface de l'ordre de 8 amines/nm^2 en comparaison avec d'autres silanes (APTES, APTS, APS, TMAC, TDDMAC, ODDMAC). Ce résultat a été obtenu sans avoir traité la surface des plaques de silicium par la silice colloïdale qui augmente le

nombre de groupements hydroxyles sur la surface favorisant le greffage ou la silanisation. L'ATRP est donc une meilleure méthode pour préparer des supports solides avec plusieurs amines quaternaires. Nous supposons donc que ce substrat sera le plus efficace pour adsorber les contaminants modèles de l'eau blanche.

Tableau 4.7 Résultats du dosage conductimétrique et quantification de nombre d'amines sur la surface des plaques de silicium greffées par MeDMA

Condition	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
C _{AgNO₃} (10 ⁻⁶ mol/L)	1	1	1	1
V _{AgNO₃} (mL)	6,2	15,55	12	8
Sp (cm ²)	7,46	11,86	12,04	12,46
N _{ATRP}	5	8	6	4

4.5 Adsorption des contaminants modèles PGA & Dextran

Nous avons synthétisé des supports solides (plaques de silicium) par l'intermédiaire de la silanisation par des silanes porteurs des amines primaires (APTES, APHSA, APS) et des silanes porteurs des amines quaternaires (TMAC, TDDMAC, ODDMAC) ainsi que le greffage d'un polymère cationique (MeDMA) via l'ATRP. Les résultats de la synthèse des supports solides qui ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons (XPS), spectrophotométrie UV/ visible, l'angle de contact ainsi que le dosage conductimétrique met en évidence la présence de plusieurs amines primaires et quaternaires sur la surface des plaques de silicium. Par contre, on n'a pas constaté l'adsorption des contaminants modèles PGA et Dextran par les supports solides modifiés.

Deux facteurs responsables de la non adsorption des contaminants modèles sur les plaques de silicium modifiées peuvent expliquer ces résultats décevants :

Le premier facteur est associé aux caractéristiques physiques des contaminants étudiés. L'acide polygalacturonique (PGA) se compose majoritairement d'unité D-galacturonique reliées par des liens glycosidiques avec une masse moléculaire d'environ 3500-4000 g/mole [140] et un degré de polymérisation variant entre 20-25. Un haut degré de polymérisation indique que le polymère contient une longue chaîne carbonée qui pourrait créer facilement de l'encombrement stérique empêchant par la suite l'accès du PGA aux sites actifs cationiques situés sur la surface des plaques de silicium. Le degré de polymérisation est directement proportionnel à la masse moléculaire du polymère. Si ce degré de polymérisation est élevé (DP= 20-30), on parle des hauts polymères caractérisés avec une longue chaîne carbonées; lorsqu'il est faible (DP= 1 ou 2), le composé est un oligomère caractérisé avec une courte chaîne carbonée.

Le PGA utilisé dans notre étude, possède un DP entre 20 et 25. Il est donc considéré parmi les hauts polymères de longues chaînes carbonées. Ces dernières pourraient créer de l'encombrement stérique empêchant par la suite l'accès aux sites actifs situés sur la surface des plaques en diminuant le taux d'adsorption.

Le dextran est un polysaccharide (polymère composé de molécule de dextrose) de poids moléculaire très élevée. Nous avons utilisé plusieurs types de dextran de masse moléculaire différentes 6 000, 40 000 et de 2 000 000 g/mole. À cause de sa grande masse moléculaire, il est difficile d'incorporer sur la surface des plaques de silicium modifiées pour que l'adsorption a lieu. La Figure 4.31 explique les mécanismes de l'adsorption de PGA et de Dextran sur la surface des plaques de silicium cationisées.

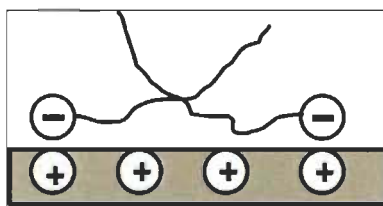


Figure 4.31 Mécanismes de l'adsorption de PGA et Dextran sur la surface

Le second facteur pourrait être l'orientation des molécules sur la surface des plaques de silicium. Dans le cas de la silanisation avec des organosilanes porteurs des amines primaires, les silanes peuvent être adsorbés sur la surface par l'intermédiaire des groupements Si-OH ou via les groupes amines protonés comme illustré dans la Figure 4.8. D'après cette proposition, les silanes sont soit orientés loin de la surface, c'est le cas le plus idéal pour réaliser l'adsorption du contaminant modèle PGA ou soient orientées vers la surface des plaques de silicium. Les résultats d'XPS des surfaces silanisées par APTES ont déjà montré la présence de deux pics de l'azote N(1s), le premier est une amine libre et l'autre une amine protonée. La possibilité d'avoir plusieurs mécanismes d'adsorption des silanes sur la surface des plaques de silicium a déjà été confirmée par les résultats de l'XPS.

Concernant la silanisation par des organosilanes porteurs des amines quaternaires, le polymère ou l'organosilane pourrait être bien orienté sur la surface, c'est le cas idéal pour réaliser l'adsorption (Figure 4.32) ou pourrait n'être pas assez orienté loin de la surface pour effectuer l'adsorption de PGA en raison de l'encombrement stérique des chaînes orientées vers la surface entravant ainsi l'accès du PGA aux sites actifs présents sur la surface des plaques de silicium (Figure 4.33).

Dans une application réelle avec un support adsorbant approprié, de l'eau blanche contenant non seulement des contaminants solubles mais également des fines cellulosiques sera traitée dans une colonne de fluidisation. La présence de ces fines pourrait affecter l'adsorption potentielle de certains des contaminants visés car quelques-uns d'entre eux ont des affinités pour les surfaces cellulosiques préalablement traitées à l'aide de divers agents de rétention dont les coagulants et les floculants. Ces agents ont tendances à modifier la charge de surface des fines cellulosiques pour favoriser leur agglomération et leur rétention dans le papier durant la fabrication du papier. Ainsi, les contaminants visés auront la possibilité de se fixer sur ces fines cellulosiques. Le nombre de fines et leur surface spécifique auront alors un rôle déterminant sur la cinétique d'adsorption des contaminants. Ainsi, pour favoriser l'adsorption des

contaminants sur les supports adsorbants, il faudra développer des adsorbants solides ayant une cinétique d'adsorption plus élevée que celle des fines.

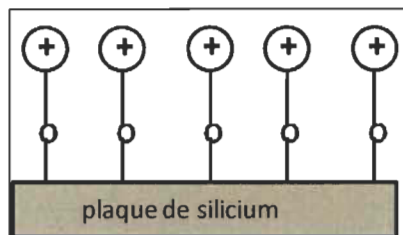


Figure 4.32 Orientation idéale du polymère ou des organosilanes quaternaires

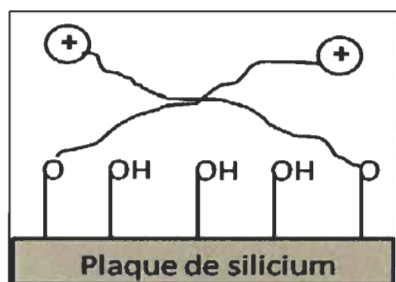


Figure 4.33 Orientation non-idéale du polymère ou des organosilanes quaternaires

Chapitre 5 - Conclusions

Le procédé d'adsorption envisagé a pour but d'extraire des contaminants d'eaux de procédés des usines papetières et permettre le recyclage de ces eaux afin d'aider l'usine à réduire sa consommation d'eau fraîche et sa charge polluante. Des supports solides (plaques de silicium) ont été synthétisés par deux méthodes différentes. Des nanoparticules de silice colloïdale préparées selon la méthode de Stöber à température ambiante ont été déposées sur la surface des plaques de silicium. La cinétique de croissance de ces précipités et la structure fine de la surface des films ont été analysées à l'aide la microscopie électronique à balayage (MEB). Les plaques de silicium produites ont ensuite été modifiées pour y fixer une fonction amine à la surface par l'intermédiaire de la silanisation des silanes porteurs des amines primaires (APTES, APHS, APS) et des silanes porteurs des silanes quaternaires (TMAC, TDDMAC, ODDMAC) ainsi que le greffage d'un polymère cationique MeDMA via la polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP). Ces plaques modifiées ont été caractérisées par la spectroscopie de photoélectrons (XPS) pour confirmer la présence de l'azote sur la surface. La mesure de l'angle de contact (θ) a été utilisée pour évaluer le caractère hydrophile et hydrophobe de la surface. La spectrophotométrie UV/visible a également été utilisée pour quantifier le nombre d'amines primaires alors que le dosage conductimétrique a été employé pour les amines quaternaires.

Les résultats indiquent que les films de nanoparticules synthétisés à partir de la condition 1 présentent une surface plane et uniforme tandis que les autres conditions 2, 3 et 4 présentent une surface rugueuse et non uniforme. Les résultats prouvent que la déposition de la silice colloïdale (méthode de Stöber) sur la surface des plaques de silicium augmente le nombre de groupements hydroxyles qui favorisent par la suite la réaction de silanisation ainsi que le nombre de groupes amines sur la surface.

La silanisation par des organosilanes porteurs d'amine primaire indique la présence de certains groupes amines en surface notamment augmenté suite à la pré-déposition de la silice colloïdale.

L'étude de la silanisation par des organosilanes porteur d'amines quaternaires mets en évidence l'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur la structure de la surface silanisées. Une courte chaîne carbonée induit à un nombre important de groupe amine en surface tandis qu'une longue chaîne carbonée conduit à la création de l'encombrement stérique qui limite l'accès des molécules à la surface.

L'analyse des résultats du greffage du MeDMA via ATRP par l'XPS et l'angle de contact montre bien la présence du MeDMA en surface. Ce dernier présente une excellente stabilité à la surface comparativement aux organosilanes avec un nombre le plus élevée d'amines en surface même en absence de silice colloïdale. Ces résultats nous permettent de conclure que l'ATRP est la meilleure méthode qu'on a étudiée pour la synthèse du support solide. Le greffage du polymère cationique MeDMA via la polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) sur la surface des plaques de silicium est une méthode très importante pour synthétiser un support solide capable d'adsorber les contaminants de l'eau blanche. Les résultats de la polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) montrent que le polymère MeDMA est bien polymérisé et stabilisé sur la surface et il n'est pas facile à détacher de la surface comme pour les autres silanes étudiés. Les résultats de la quantification du nombre d'amines quaternaires des surfaces plaques-MeDMA ont montré que le nombre d'amines a augmenté jusqu'à 8 amines/nm² en comparaison avec d'autres silanes (APTES, APHS, APS, TMAC, TDDMAC, ODDMAC) sans incorporation de la silice colloïdale. D'après ces résultats la polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) est la meilleure méthode pour synthétiser un support solide capable d'adsorber les contaminants modèles de l'eau blanche.

Malheureusement, nous n'avons pas obtenu de résultats intéressant pour l'adsorption des contaminants modèles de l'eau blanche (PGA & Dextran), ni par silanisation ni par polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP), malgré que tous les résultats du support

solide prouvent l'incorporation des silanes et du polymère MeDMA sur la surface des plaques de silicium. Ce phénomène d'adsorption pourrait être expliqué par deux facteurs : soit la grande taille des contaminants modèles (PGA & Dextran) ou l'orientation des molécules sur la surface qui empêchent la réalisation de l'adsorption.

Bibliographie

- 1 Jobidon, J., «Bilan annuel de conformité environnementale-secteur des pâtes et papiers 2009», Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec (Octobre 2011).
- 2 Giguère, D., «Bilan annuel de conformité environnementale- secteur des pâtes et papiers 2002», Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des parcs, Québec (Mars 2004).
- 3 Anonyme, Statistiques, Secteur des pâtes et papiers, cartons et panneaux, Conseil de l'industrie forestière du Québec (CIFQ), (2009).
- 4 Giguère, D., «Bilan annuel de conformité environnementale- secteur des pâtes et papiers 2007», Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des parcs, Québec (2007).
- 5 Mannisto, H., Mannisto, E., Winter, P., «Technical and economic implications of converting bleached-Kraft mills to low-effluent operation», Tappi J., 78(1):65-73 (1995).
- 6 Bégin, C., «Guide d'application du règlement sur les fabriques de pâtes et papiers 2011», Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs, Direction des politique de l'eau service des eaux industrielle, Québec (Juin 2011).
- 7 Zippel, F., «Water management in paper mills», Heidenheim, 334 pages (2001).
- 8 Bryant, P.S., Woitkovich, C.P., Malcolm, E.W., «Pulp and paper mill water use in North America», TAPPI Environmental Conference Proc., Orlando, Florida, pp. 451-460 (May 6-7, 1996).
- 9 Belouadi, C., Blum, R., Lorz, R., «Successful Air Content Control: Benefits to the Papermaker», Pulp & Paper Canada, 102(6):66-67 (2001).

-
- 10 Linhart, F., Auhorn, W.J., Degen, H.J., Lorz, R., «Anionic Trash: Controlling Detrimental Substances», Tappi J., 70(10):79-85 (1987).
 - 11 Wearing, J.T., Barbe, M.C., Ouchi, M.D., «The effect of white water contamination on newsprint properties», J. Pulp Paper Sci., 11(4):113-121 (1985).
 - 12 Zhang, C.H., Qin, M.H., Zhan, H.Y., «Analytical methods for the dissolved and colloidal substances in wastepaper pulp-water system», Shanghai Pap Making., 37 (1):52-56 (2006).
 - 13 Xiaoquan, C., Wenhao, S., Shunli, K., Huanbin, L., «GC-MS Study of the removal of dissolved and colloidal substances in recycled papermaking by flocculation with nano-size TiO₂ colloids», BioResources, 6(3):3300-3312 (2011).
 - 14 Garver, T.M., Yuan, H., Boegh, K.H., Hill, G.S., Allen, J., «On-line analysis of dissolved substances in deinking and papermaking applications», Pulp Paper Canada, 104(9):39-43 (2003).
 - 15 Donat, V., Van de Ven, T.G.M., «Distribution of dissolved and colloidal substances in the forming and press sections of a paper machine », J. Pulp Paper Sci., 29 (9):294-298 (2003).
 - 16 Desharnais, L., Daneault, C., Chabot, B., Morneau, D., «Thermomechanical Pulp Washing Effect on Retention and Drainage», Pulp Paper Can., 103(4):44-48 (2002).
 - 17 Hulkko, V.M., Deng, Y., «Effects of Water-Soluble Inorganic Salts and Organic Materials on the Performance of Different Polymer Retention Aids», J. Pulp Paper Sci., 25(11):378 (1999).

-
- 18 Allen, L., Levesque E.B., Polverari, M., Francis, D., «Effects of Systems Closure on Retention and Drainage-Aids Performance in TMP Newsprint Manufacture», 82(4):188-195 (1999).
 - 19 Geller, A., Gottsching, L., «Closing Water Systems Completely in the Federal Republic of Germany», Tappi J., 65(9):97-101 (1982).
 - 20 Blanco, M.A., Monte, M.C., Negro, C., «Why do we have Dissolved and Colloidal Material Problems», Wet End Chemistry Conference and Coast Workshop, Gatwich, United Kingdom, May 28-29, pp.6-24 (1997).
 - 21 Scott, W.E., «Principle of Wet End Chemistry », Tappi Press., Chap 3.10 and 3.15 (1996).
 - 22 Anonyme, Rapport de la société Questerre Energy Corporation, (Juillet 2010).
 - 23 Dunham,A.J., Tubergen,K.R., Govoni,S.T., Alfano, J.C., «The effect of dissolved and colloidal substances on flocculation of mechanical pulps», J. Pulp Paper Sci., 26(3):95-101 (2000).
 - 24 Wågberg, L., Ondaral, S., Enarsson, L.E., «Hyperbranched Polymers as a Fixing Agent for Dissolved and Colloidal Substances on Fiber and SiO₂ Surfaces», Ind. Eng. Chem. Res., 46(7):2212-2219 (2007).
 - 25 Sjostrom, J., «Fractionation and Characterization of Organic Substances Dissolved in Water During Groundwood Pulping of Spruce», Nordic Pulp Paper Res., 5(1):9-15 (1990).
 - 26 Thornton, J., Ekman R., Holmbom B., Eckerman C., «Release of Potential Anionic Trash in Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp», Paperi Ja Puu, 75(6):426-431 (1993).

-
- 27 Nurmi. M., Westerholm, M., Eklund, D., «Factors Influencing Flocculation of Dissolved and Colloidal Substances in a Thermomechanical Pulp Water», J. Pulp Pap. Sci., 30(2):41-44 (2004).
 - 28 Borchardt, L.G., Piper, C.V., «Agas Chromatographic Method for Carbohydrates as Alditol-Acetates», Tappi J., 53(2):257 (1970).
 - 29 Shen, X., Van Heiningen, A., « Delignification, mechanism during chlorine bleaching of kraft pulp; the formation of chlorinated phenolic compound from the cleavage of alkyl aryl ether linkages», 6 th International symposium on wood and pulping chemistry, Melbourne, Australia, proceeding, 1: 557-561 (1991).
 - 30 Linhart, F., Auhorn, W. J., Degen, H. G., «Anionic Trash: Controlling Detrimental Substances», Tappi J., 70(10):79(1987).
 - 31 Alince, B., «Effect of Contaminants on Filler Retention in Mechanical Pulp», Paperi Puu, 69(3): 230-233 (1987).
 - 32 Hillis, W.E., Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K., «Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion», Elsevier, pp.1-33 (1985).
 - 33 Hopkins, W.G., Evrard, C.M., «Physiologie végétale», De Boeck ed., Bruxelles, 532 pages (2003).
 - 34 Lewis, N.G., Paice, M.G., « Plant cell wall polymers, biogenesis and biodegradation», American Chemical Society, Washington D.C., 676 pages (1989).
 - 35 Senthilkumaar, S., Varadarjan, P.R., Porkodi, K., Subbhuraam, C.V., «Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies», J. Colloid Interf. Sci., 284(1):78-82 (2005).

-
- 36 Gandini, A., Belgacem, M. N., «Monomers from the Biomass and their Polymerization, in *The Polymeric Materials Encyclopaedia*, 10, p. 8518 (1996).
 - 37 Qin, M., Hannukseal, T., Holmbom, B., «Physico-chemical characterization of TMP resin and related model mixtures», *Colloids Surf A.*, 221 (1-3):243-254 (2003).
 - 38 McFarlane, P.N., Clark, T.A., «Metabolism of resin acids in anaerobic systems», *Water Sci Technol.*, 20(11):273-276 (1988).
 - 39 Giguère.D., «Bilan annuel de conformité environnementale-secteur des pâtes et papiers 2006», Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec (2006).
 - 40 Gratton, R., Pruszyński, P., «Potential Incompatibilities in Application of Chemical Additives in Papermaking», PAPTAC Conference Meeting, Montréal (2003).
 - 41 Zhang, X., Beatson, R.P., Cai, Y.J., Saddler, J.N., «Accumulation of Specific Dissolved and Colloidal Substances During White Water Recycling Affects Paper Properties», *J. Pulp Pap. Sci.*, 25(6):206-210 (1999).
 - 42 Rundolf, M., Sjolund, A.K., Strom, H., Asell, I., «The Effect of Dissolved and Colloidal Substances Released from TMP on the Properties of TMP Fines», *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 15(4):256-265 (2000).
 - 43 Barnett, D., Grier, L., «Effluent Closure: Mill Closure Force Focus on Fines Retention, Foam Control», *Pulp Paper Can.*, 70(4): 89-93 (1996).

-
- 44 Hulkko, V.M., Deng, Y., «Effects of Water-Soluble Inorganic Salts and Organic Materials on the Performance of Different Polymer Retention Aids», *J. Pulp Paper Sci.*, 25(11):373-383(1999).
 - 45 Amuda, O.S., Alade, A., «Coagulation/flocculation Process in the Treatment of Abattoir Wastewater», *Desalination*, 196(1-3):22-31(2006).
 - 46 DePinho, M.N., Minhalma, M., Rosa, M.J. et F. Taborda. 2000. « Integration of Flotation/ultrafiltration for Treatment of Bleached Pulp Effluent », *Pulp and Paper Canada*, Vol. 104, no. 4, p.50-54.
 - 47 Ben. Y., Dorris, G., Hill, G. et J. Allen. 2003. « Effluents: Contaminant removal from deinking process waters, Part I : Mill benchmarking », *Pulp and Paper Canada*, Vol. 104, no. 1, p.42-48.
 - 48 Doyle, F.M., « Ion flotation its potential for hydrometallurgical operations», *Int. J. Miner. Proc.*, 72; 387–399 (2003).
 - 49 Lee, E.K., Chen, V., Fane, A.G., «Natural Organic Matter (NOM) Fouling in Low Pressure Membrane Filtration: Effect of Membranes and Operation Modes», *Desalination*, 218, 257–270 (2008).
 - 50 Depinho, M.N. Minhalma., « Intergration of Flotation/ultrafiltration for Treatment of Bleached Pulp Effluent», *Pulp Paper Can.*, 104(4):50-54 (2000).
 - 51 Nuortila-Jokinen., Nyström, J., Soderberg, M., «UF and NF Pilot Scale Studies on International Purification of Paper Mill Make-Up Waters», *TAPPI Intern. Env. Conf.*, Atlanta, USA, pp.847-859 (May 7-10, 1995).
 - 52 Dube, M.M., Maclatchy, R., Savage, D., «Reverse Osmosis Treatment: Effect of Effluent Quality», *Pulp Paper Can.*, 101(8):42-45 (2000).

-
- 53 Brault, J.M., Thèse en Génie Chimique «Modélisation hybride du procédé de boues activées dans l'industrie des pâtes et papier », École Polytechnique de Montréal, (2009).
- 54 Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F., « The Treatment of Pulp and Paper Mill Effluents: A Review», *Bioresour. Technol.*, 77(3):161-167 (2001).
- 55 Zender, J.A., Stuthridge, T.R., Lagden, A.G., Wilkins, A.L., Mackie, K.L., Macfarlane, P.N., «Removal and Transformation of Resin Acids during Secondary Treatment at a New-Zealand Bleached Kraft Pulp and Paper Mill», *Water Sci. Technol.*, 29(5-6):105-121 (1994).
- 56 Latorre, A., Malmqvist, A., Lacorte, S., Welander, T., Barcelo, D., «Evaluation of the Treatment Efficiencies of Paper Mill Whitewaters in Terms of Organic Composition and Toxicity», *Environ. Pollut.*, 147(3):648-655 (2007).
- 57 Fujita, Y., «Recent Advances in Enzymatic Pitch Control», *Tappi J.*, 75(4):117-122 (1992).
- 58 Trambouze, P., Euzen, J.P., «Les réacteurs Chimiques : De la conception à la mise en œuvre», Editions Technip., 681pages (2002).
- 59 Iliuta, I., Larachi, F., «Plugging in Two-phase Flow Packed Beds», *Comptes rendus Mécanique*, 330(8):563-568 (2002).
- 60 Jennifer, L.S., «Fluidization Idealised and Bubbleless with Applications by Kwauk, M. and Horwood, E.», *AIChE J.*, 40(2):380 (1994).
- 61 Gibilaro, L. G., Hossaini, I., Foscolo, P.U., «Aggregate Behaviour of Liquid Fluidised Beds», *Can. J. Chem. Eng.*, 64(6):931-938 (1986).

-
- 62 Zhou, M., Zucheng, W., Xiangjuan, M., Yanqing, C., Qian Y.E., Dahui, W., «A Novel Electrochemical Reactor for Organic Polluant Abatement», *Separation and purification technology*, 34(1-3):81-88 (2004).
- 63 Lee, C., Yang, W., Hsieh, C., «Removal of Copper (II) by Manganese-coated Sand in a Liquid Fluidized-bed Reactor», *Journal of Haz. Mat. B.*, 114:45 (2004).
- 64 Qingdao, L., Amarjeet, B., Jing-Xu, Z., Margaritis, A., «Continuous Protein Recovery from Whey Using Liquid-Solid Circulating Fluidized Bed Ion-Exchange Extraction», *Biotechnology and Bioengineering*, 78(2):20 (2002).
- 65 Loranger, E., Daneault, C., Chabot, B., Vallerand, R., «Hydrodynamic behaviour of a fluidized bed reactor for paper machine whitewater contaminant removal», *The Canadian Journal of Chemical Engineering.*, 88 (1): 12-17 (2010).
- 66 Jenneskens, L.W., Schuurs, H.E.C., Simons, D.J., Willems, L., « Molecular mechanisms of adhesion promotion by silane coupling agents in glass bead-reinforced polyamide-6 model composites», 25 (7): 504-511 (1994).
- 67 Hilonga, A. , Kim, J.K., Sarawade, P.B., Quang, D.V., Shao, G.N., Elineema, G., Kim, H.T.a « BET study of silver-doped silica based on an inexpensive method», *Materials Lettres*, 80 (1): 168-170 (2012)
- 68 Cosa, K.L., Uricanu, V., «Emulsions Stabilized with PEO-PPO-PEO Block Copolymers and Silica», *Colloidal Surf A*, 197:257-269 (2002).
- 69 Brinker, C.J., Scherer, G.W., « The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing» *Sol-Gel Science: Academic Press, Inc: New York* (1990).
- 70 Ebelmen,J.,«Untersuchungen uber die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether», *Ann.Chim.Phys.*,57(3):319-355 (1846).

-
- 71 Kolbe, G., «Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsäure», Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1956).
- 72 Bogush, G. H., Zukoski, C. F., «Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides», *J. Colloid Interf. Sci.*, 142(1):1-18 (1991).
- 73 Matsoukas, T.; Gulari, E., «Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-Ethyl-Orthosilicate», *J. Colloid Interf. Sci.*, 124(1):252-261 (1988).
- 74 Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., «Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range», *J. Colloid Interface Sci.*, 26:62 (1968).
- 75 Tan, C. G., Bowen, B. D., Epstein, N., «Production of Monodisperse Colloidal Silica Spheres: Effect of Temperature», *J. Colloid Interf. Sci.*, 118(1):290-293 (1987).
- 76 van Helden, A. K., Jansen, J. W., Vrij, A., «Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersion in Nonaqueous Solvents», *J. Colloid Interf. Sci.*, 81(2):354-368 (1981).
- 77 Nozawa, K., Gailhanou, H., Raison, L., Panizza, P., Ushiki, H., Sellier, E., Delville, J. P., Delville, Smart M. H., «Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process», *Langmuir* 21(5):1516-1523 (2005).
- 78 Bogush, G.H., Tracy, M.A, Zukoski, C.F., «Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction», *J. Non- Cryst. Sol.*, 104(1):95-106 (1988).

-
- 79 Tan, C.G., Browen, B.D., Epstein, N., «Production of Monodisperse Colloidal Silica Spheres: Effet of Temperature» J. Colloid Interf. Sci., 118(1):290-293 (1987).
- 80 Plueddemann, E. P., «Silane Coupling Agents», Plenum Press: New York (1982).
- 81 Nakajima, A., Abe, K., Hashimoto, K., Watanabe, T., «Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission », Thin Solid Films, 376(1-2):140-143 (2000).
- 82 Saleh, K., Gomez., F., Koumunjer, L.,Guigon, P., «Traitement chimique des solides divisés siliciques afin de les rendre hydrophobes», 8ème congrès Francophone de Génie des Procédés ,Octobre, Nancy (2001).
- 83 Parikh, A.N., Allara, D.L., Azouz, I.B., Rondelez, F., «An Intrinsic Relationship between Molecular Structure in Self-Assembled n- Alkylsiloxane Monolayers and Deposition Temperature», J. Physical Chemistry, 98(31):7577-7590 (1994).
- 84 McGovern, M.E., Kallury,K.M.R., Thompson, M., «Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane», Langmuir, 10(10):3607-3614 (1994).
- 85 Glaser A., Foisner J., Hoffmann H., Friedbacher G., «Investigation of the Role of the Interplay between Water and Temperature on the Growth of Alkylsiloxane Submonolayers on Silicon», Langmuir, 20(13):5599-5604 (2004).
- 86 Veisheh, M., Wickes, B.T., Castner, D.G., Zhang M., «Guided Cell Patterning on Gold-silicon Dioxide Substrates by Surface Molecular Engineering», Biomaterials, 25(16):3315-3326 (2004).

-
- 87 Watts, B., Thomsen, L., Fabien, J.R., Dastoor, P.C., «Understanding the Conformational Dynamics of Organosilanes: γ -APS on Zinc Oxide Surfaces», *Langmuir*, 18(1):148-154 (2002).
- 88 Cossement, D., Delrue, Y., Mekhalif, Z., Delhalle, J., Hevesi L., «Self-assembled Monolayers of Branched Alkylsilanes on Polycrystalline Titanium Surface», *Surf. Interf. Anal.*, 30(1):56-60 (2000).
- 89 Laibale, R., Hammann, K., «Formation of Chemically Bound Polymer Layer on Oxide Surfaces and their Role in Colloid Stability», in *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 13:65-99 (1980).
- 90 Minko, S., «Grafting on Solid Surfaces: Grafting to and Grafting from Methods», *Polymer Surfaces and Interfaces*, 215-234 (2008).
- 91 Deutsch, H.P., Binder, K., «Interdiffusion and Self-diffusion in Polymer Mixtures: A Monte Carlo Study», *J.Chem.Phys*, 94(3):2294 (1991).
- 92 Spange, S., Simon, F., Schutz, H., Schramm, A., Winkelmann, H., «Preparation and Properties of Novel Cationically Active Oligo-p-Methoxystyryl-silica Composites», *J. Macromol*, 29(11):997-1006 (1992).
- 93 Wörz, O., Jäckel, K. P., Richter, T., Wolf, A., « Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design», *A. Chem. Eng. Sci.* 56: 1029-1033 (2001).
- 94 Lacroix-Desmazes, P., Lutz, J.-F, Chauvin, F. « Living radical polymerization: Use of an excess of nitroxide as a rate moderator», *Macromolecules* 34: 8866-8871 (2001).
- 95 Couvreur, L., Lefay, C., Belleney, J. «First nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of acrylic acid», *Macromolecules*, 36: 8260-8267 (2003).

-
- 96 Spange, S., Simon, F., Schutz, H., Schramm, A., Winkelmann, H., «Preparation and Properties of Novel Cationically Active Oligo-p-Methoxystyryl-silica Composites», *J. Macromol*, 29(11):997-1006 (1992).
- 97 Moad, G., Rizzard, E., « Alkoxyamine-initiated living radical polymerization: Factors affecting alkoxyamine homolysis rates», *Macromolecules*, 28: 8722- 8728
- 98 Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T.P.T., Mayadunne, R.T.A., Meijs, G.F., Moad, C.L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., « Living free-radical polymerization by reversible addition - Fragmentation chain transfer: The RAFT process», *Macromolecules*, 31 (16): 5559-5562 (1998).
- 99 Mayadunne, R.T.A., E. Rizzardo., Chiefari, Y.K., Chong., Moad, G., Thang, S.H., «Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents», 32 (21): 6977-6980 (1999).
- 100 Francis, R., Ajayaghosh, A., « Minimization of homopolymer formation and control of dispersity in free radical induced graft polymerization using xanthate derived macro-photoinitiators», 33 (13): 4699-4704 (2000).
- 101 Kharasch, M.S., Jensen, E.V., Urry, W., «Addition of Carbon Tetrachloride and Chloroform to Olefins», *Science*, 102(2640):128-130 (1945).
- 102 Wang, J.S., Matyjaszewski, K., «Controlled/living radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes», 117 (20):5614-5615 (1995).
- 103 Kato, M., Kamogaito, M., Sawanoto, M., Higashinura, T., «Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-

-
- butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization», 28; 1721-1723 (1995).
- 104 Drenzo, G.M., Messer Schmidt, M., Mulhaupt, R., «Comparison of N,N'-bidentate Ligands in Copper-catalyzed Atom Transfer Polymerization of Styrene», *Macromolecular Rapid Communications*, 19(7):381-384 (1998).
 - 105 Simal, F., Demonceau, A., Noels, A.F., « Highly efficient ruthenium-based catalytic systems for the controlled free-radical polymerization of vinyl monomers», 38 (4):538-540 (1999).
 - 106 Percec, V., Guliashvili, Anatoliy, V. P., «Ultrafast synthesis of poly(methyl acrylate) and poly(methyl acrylate)-b-poly(vinyl chloride)-b-poly(methyl acrylate) by the Cu(0)/tris(2-dimethylaminoethyl)amine-catalyzed living radical polymerization and block copolymerization of methyl acrylate initiated with 1,1-chloroiodoethane and α,ω -Di(iodo)poly(vinyl chloride) in dimethyl sulfoxide», *Macromolecules*, 29; 3665-3668 (1996).
 - 107 Shen, Y., Tang, H., Ding, S., «Catalyst separation in atom transfer radical polymerization», *Progress in Polymer Science*, 29(10):1053-1078 (2004).
 - 108 Kasko, A.M., Heintz, A.M., Pugh, C., «The Effect of Molecular Architecture on the Thermotropic Behavior of Poly{11-[(4'-cyanophenyl-4"-phenoxy)undecyl]acrylate} and Its Relation to Polydispersity», *Macromolecules*, 31; 256-271 (1998).
 - 109 Matyjaszewski, K., Pintauer, T., Gaynor, S. «Removal of Copper-based Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization Using Ion Exchange Resins», *Macromolecules*, 33(4):1476-1478 (2000).

-
- 110 Weber W.J., Mc Ginley, P.M., Katz, L.E., «Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport», *Water Res.*, 25(5):499-528 (1991).
- 111 Montgomery, Y.J.M., «Water treatment principals and designs», John Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
- 112 Derylo-Marczewska, A., Swiatkowski, A., Grajek, H., Biniak, S., Witkiewicz, Z. «Changes in the surface Chemistry and Adsorptive Properties of Active Carbon Previously Oxidized and Heat-treated at Various Temperatures. III. Studies of the Adsorption of Organic Solutes from Aqueous Solutions», 23(10):867-879 (2005).
- 113 Theng, B.K.G., «Interactions between montmorillonite and fulvic acid», *Geoderma*, 15(3):243-251 (1976).
- 114 Fujiwara K., Ramesh A., Maki, T., Hasegawa, H., Ueda, K., «Adsorption of Platinum (IV), Palladium (II) and Gold (III) from Aqueous Solutions onto l-lysine Modified Crosslinked Chitosan Resin», *J. Hazard. Mater.*, 146(1-2):39-50 (2006).
- 115 Loux, N.T., Brown, D.S., Chafin, C.R, Allison, J.D., and Hassan, S.M., «Chemical Speciation and Competitive Cationic Partitioning on a Sandy Aquifer Material», *Chem. Spec. Bioavail.*, 1 (3):111-125 (1989).
- 116 Cain, A.C., «Desorption by Ultrasound: Phenol on Activated Carbon and Polymeric Resin», 44(7):1519-1528 (1998).
- 117 Martin, R. J., Ng, W. J., «Chemical Regeneration of Exhausted Activated Carbon-I», *Water Res.*, 18(1):59-73 (1984).
- 118 Scofield, J. H., «Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV», *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, 8(2):129-137 (1976).

-
- 119 Spinelli, V. A., Laranjeira, Valfredo, M.C.M., Favere T., « Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium (VI) ion», *Reactive & Functional, Polymers*, 61: 347–352 (2004).
- 120 Hunter, R.J., «Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications», Academic Press, London, 11-55 (1981).
- 121 Ferrarini, R., Celotti, E., Zironi, R., «Importance des charges électriques superficielles des adjuvants œnologiques, des particules et des colloïdes présents dans les mouts et les vins», *Rev. Fr. OE.*, 36(158) :5-10 (1996).
- 122 Guo, W., Ruckenstein, E., «Modified glass fiber membrane and its application to membrane affinity chromatography», *J. Membrane Science*, 215(1-2):141-155 (2003).
- 123 Kudo, H., Suga, K., Fujihira M., «Fabrication of Substrates with Various Wettabilities for DNA Molecular Combing», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313(1):651-654 (2008).
- 124 Zhang, F., Kang, E.T., Neoh, K.G., Wang, P., Tan, K.L., «Surface Modification of Stainless Steel by Grafting of Poly(ethylene glycol) for Reduction in Protein Adsorption», *Biomaterials*, 22(12):1541-1548 (2001).
- 125 Green, D.L., Lin, J.S., Lam, Y.F., Hu, M.Z., Dale, D.W., Schaefer, Harris, M.T., «Size, Volume Fraction, and Nucleation of Stober Silica Nanoparticles», *J. Colloid Interf. Sci.*, 266(2):346-358 (2003).
- 126 Okudera, H., Hozumi, A., «The Formation and Growth Mechanisms of Silica Thin Film and Spherical», *Thin Solid Films*, 434(1-2):62-68 (2003).

-
- 127 Moon, J. H., Shin, J. W., Kim, S.Y., Park, J. W., «Formation of Uniform Aminosilane Thin Layers: An Imine Formation To Measure Relative Surface Density of the Amine Group», *Langmuir*, 12(20):4621-4624 (1996).
- 128 Hasani, M., Emily D. Cranston, B, Westmana G., Gray, D. G., «Cationic Surface Functionalization of Cellulose Nanocrystals», *Soft Matter*, 4:2238-2244 (2008).
- 129 Xiaowu, F., Lijun, L., Jeffrey, L., Messersmith, B., «Biomimetic Anchor for Surface-Initiated Polymerization from Metal Substrates», *J. Am. Chem. Soc.*, 127:1583-1584 (2005).
- 130 Glaied, O., Dubé, M., Chabot, B., Daneault C., «Synthesis of Cationic Polymer Grafted Cellulose Fibers by Aqueous ATRP», *J. Colloid Interf. Sci.*, 333(1):145-151 (2009).
- 131 Guyard, A., Daneault, C., Chabot, B., «Use of Modified Silica Nanoparticle for Fixation and Elimination of Colloidal and Dissolved Substances from White Water», *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 21(5):620-628 (2006).
- 132 Kowalczyk, D., Slomkowski, S., «Adsorption of amino propyltriethoxy silane on quartz : an XPS and contact angle measurements», *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 16(4):227-232 (1996).
- 133 Puniredd, S. R., Srinivasan, M.P., «Covalent molecular assembly of multilayer dendrimer ultrathin films in supercritical medium», *J. Colloid and Interf. Sci.*, 306(1):118-127 (2007).
- 134 Kim, J., Seidler, P., Wan, L. S., Fill, C., «Formation, Structure, and Reactivity of Amino-terminated Organic Films on Silicon Substrates», *J. Colloid Interf. Sci.*, 329(1):114-119 (2009).

-
- 135 Arslan, G., Ozmen, M., Gunduz, B., Zhang, X., Ersoz, M., «Surface Modification of Glass Beads with and Aminosilane Monolayer», *Turk. J. Chem.*, 206(30):203-210 (2006).
- 136 Kallury, K. M. R., MacDonald, P. M., Thompson, M., «Effect of Surface Water and Base Catalysis on the Silanization of Silica by (Aminopropyl)alkoxysilanes Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and ¹³C Cross-Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance», *Langmuir*, 10(2):492-499 (1994).
- 137 Wong, E. M., Markowitz, M. A., Qadri, S.B., Golledge, S., Castner, D.G., Gaber, B.P., «Hybrid Organic-Inorganic Quaternary Ammonium Organosilane Funtionalized Mesoporous Thin Films», *J. Phys. Chem. B.*, 106(26):6652-6658 (2002).
- 138 Sun, X., Liu, J., Lee, M.L., « Surface Modification of Glycidyl-Containing Poly(methyl methacrylate) Microchips Using», *Analytical Chemistry.*, 80; 856-863 (2008).
- 139 Glaied, O., Carlmark, A., Malmstrom, E.E., «ATRP grafting from cellulose fibers to create block-copolymer grafts», *Biomacromolecules*, 4(6):1740-1745 (2003).
- 140 Sundberg, K.E., Sundberg, A.C., Thornton, J.W., Holmbom, B.R., «Pectic acids in the production of wood-containing paper», *Tappi J.*, 81(7):131-136 (1998).

